



Nanocomposites Silice/polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes et évolution sous déformation

Nicolas Jouault

► To cite this version:

Nicolas Jouault. Nanocomposites Silice/polymère : structure des charges, renforcement mécanique, conformation des chaînes et évolution sous déformation. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université de Bretagne Sud, 2009. Français. NNT : . tel-00559123

HAL Id: tel-00559123

<https://theses.hal.science/tel-00559123>

Submitted on 24 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE / UNIVERSITE DE BRETAGNE-SUD

sous le socle de L'université Européenne de Bretagne

N° d'ordre

pour obtenir le titre de :
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE
Mention : Chimie.

présentée par

Nicolas Jouault

Laboratoire Léon Brillouin LLB, CEA Saclay
Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne
LIMATB, UBS Lorient

**Nanocomposites
Silice/Polymère**

**Structure des charges
Renforcement mécanique
Conformation des chaînes
Evolution sous déformation**

Thèse soutenue le 3 novembre 2009

devant le jury composé de :

Dr François BOUE

Directeur de recherche, LLB-CEA Saclay, France / *Directeur de thèse*

Pr Jean-Yves CAVAILLE

Professeur, MATEIS Lyon, France / *Président*

Pr Yves GROHENS

Professeur, LIMATB Lorient, France / *Directeur de thèse*

Dr Jacques JESTIN

Chargé de recherches, LLB-CEA Saclay, France / *Examineur*

Pr François LEQUEUX

Professeur, ESPCI Paris, France / *Rapporteur*

Dr Wim PYCKHOUT-HINTZEN

Docteur, Institut für Festkörperforschung, FZ Jülich, Allemagne / *Rapporteur*

Dr Sylvère SAID

Maître de conférences, LIMATB Lorient, France / *Examineur*

Dr Paul SOTTA

Directeur de recherche, CNRS/Rhodia Recherches et Technologies, Lyon,
France / *Examineur Invité*

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Mangin et Christiane Alba-Simionesco, successivement directeurs, Susanna Gota-Goldman, directrice adjointe, et Alain Menelle pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Léon Brillouin (LLB). J'en profite pour remercier Chantal Marais, toujours disponible, souriante et très efficace, Claude Rousse et Catherine Doira pour avoir facilité mon arrivée et m'avoir aidé à vaincre la paperasse administrative et Bernard Mailleret pour tous les petits coups de main qui facilitent la vie quotidienne au sein d'un laboratoire.

Je remercie François Lequeux et Wim Pyckhout-Hintzen d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse (certes un peu longue), d'avoir porté un grand intérêt à mon travail et d'avoir apporté des commentaires intéressants et constructifs. Je remercie également Jean-Yves Cavaillé d'avoir assuré le rôle de président du jury, ainsi que Paul Sotta et Yves Grohens d'avoir accepté de faire partie du jury.

Tout d'abord mes remerciements vont à mes encadrants. Au LLB, François Boué, mon directeur de thèse, m'a fait confiance et m'a offert une grande liberté au cours de ces trois années. Grâce à certaines discussions inopinées dans mon bureau il a pu m'aiguiller, transmettre ses connaissances et me faire avancer sur le sujet. Un grand merci à Jacques Jestin d'avoir encadré mon travail avec une grande disponibilité, répondu à toutes mes questions au quotidien et de m'avoir formé à la diffusion des neutrons. Il a su parfaitement gérer cette thèse, et ce jusqu'à la fin avec l'arrivée du fiston (qui aurait pu s'appeler Nicolas...). Je remercie chaleureusement Sylvère Said mon co-encadrant au LIMATB à Lorient. Malgré la distance qui sépare le plateau de Saclay et la Bretagne nous avons pu avoir des discussions scientifiques animées et fructueuses sur les points importants.

Beaucoup de personnes extérieures au LLB ont contribué à rendre ce travail très complet. Tout d'abord je remercie Florent Dalmas de l'ICMPE pour nous avoir donné accès à un microscope électronique et un appareil DMA. Je remercie également l'ensemble des contacts locaux des grands instruments pour leur efficacité : Ralf Schweins (D11) à l'ILL, Emmanuela Di-Cola, Michael Stzucki et Jérémie Gummel (ID-02) à l'ESRF.

Au cours de ces trois ans j'ai côtoyé beaucoup de doctorants, postdoctorants et stagiaires qui ont maintenu une bonne ambiance à chaque instant. Je remercie tout d'abord Chloé, arrivée en même temps que moi au labo (ma soeur de thèse), nous avons partagé de très bons moments pendant ces trois ans au labo et cela a été un grand plaisir pour moi. Un grand merci à Perrine qui a énormément contribué à ce travail (elle a su dompter l'Arès) et

grâce à qui j'ai pu découvrir certains mets délicats (comme des galettes de riz par exemple hmm!). Merci à Clémence, spécialiste du crowding et d'équitation, je n'oublierai pas sa bonne humeur malgré sa tendance à toujours perdre ses affaires, cartes, clés (je ne sais pas comment tu fais!). Merci également à Anne-Sophie la seule *jeune* qui connaisse toute la programmation musicale de Nostalgie et aime nous le faire entendre lors de nos nombreux retour en voiture le soir, François sur qui on peut toujours compter pour une bonne blague, Christophe notre spécialiste jeux de mots (on ne dit pas festif mais... qui la connaît?), Anne-Laure (Machine pour les intimes), Isabelle l'unique fan de DM (je ne dois pas le dire trop fort). Merci également à Alexandros, Camilla, Cynthia, Caroline, Gilbert, Karine, Jawhar, Sindhu (Hou Hou!), Thomas et une pensée pour Gabriel. Beaucoup d'autres personnes sont passées au labo et notamment les stagiaires que je remercie également : Audrey, Benjamin, Carole, Cedric, les deux Céline, Guillaume, Lucie et Romain.

J'ai pu croiser de nombreux chercheurs permanents au labo et je les remercie pour leur soutien et les nombreuses discussions à la pause café : Fabrice (veille à ne pas glisser dans la piscine), Jean-Marc, Stéphane, Annie, Alain, Natalie, François, Sophie, Géraldine, José, Giulia, Didier et Lay-Theng.

Enfin je voudrais remercier certaines personnes extérieures à la thèse pour leurs encouragements durant ces trois ans. Les potes de Chato : Alexis, Corentin, Ronan, Sylvain et Thomas dont les soirées m'ont permis de m'aérer la tête, ainsi que les anciens de CPB avec qui j'ai gardé de bons contacts.

Enfin je remercie mes parents pour leur soutien tout au long de ces trois années de thèse et mon oncle qui a découvert le monde de la recherche en assistant à ma soutenance.

Table des matières

Introduction	6
1 Bibliographie	15
1.1 Les nanocomposites	16
1.1.1 Les charges	16
1.1.2 Le polymère	18
1.1.3 L'élaboration des nanocomposites	24
1.2 Le renforcement dans les nanocomposites	25
1.2.1 Comportement aux faibles déformations : faits expérimentaux	26
1.2.2 Théories du renforcement et modélisations	26
1.2.3 Comportements non-linéaires	38
1.3 Structure des charges dans un nanocomposite	38
1.3.1 Techniques de caractérisation	39
1.3.2 Evolution de la structure sous déformation	40
1.4 Conformation des chaînes dans un nanocomposite	42
1.4.1 A l'état non étiré	42
1.4.2 Evolution de la conformation des chaînes sous déformation	44
1.5 Cadre de l'étude	45
2 Structuration des charges dans les nanocomposites	49
2.1 Introduction	49
2.2 Présentation des différents systèmes	50
2.2.1 Les différentes silices utilisées	50
2.2.2 Les matrices PS et PMMA	56
2.2.3 Conclusion	59
2.3 Préparation des nanocomposites	59
2.3.1 Préparation	59
2.4 Les nanocomposites silice/polystyrène	61

2.4.1	Caractérisation locale de la structure des charges par Diffusion aux Petits Angles	61
2.4.2	Caractérisation macroscopique par microscopie électronique en transmission	68
2.4.3	Conclusions sur les nanocomposites silice/PS	73
2.5	Les nanocomposites silice/polyméthylméthacrylate	73
2.5.1	Caractérisation locale de la structure des charges par Diffusion aux Petits Angles	74
2.5.2	Caractérisation macroscopique par microscopie électronique en transmission	77
2.5.3	Conclusion	82
2.6	Discussion	82
2.6.1	Effet de la matrice	82
2.6.2	Effet de taille	89
2.6.3	Effet de la polydispersité	94
2.6.4	Influence des conditions de préparations	95
2.7	Conclusions	99
3	Propriétés mécaniques des nanocomposites	103
3.1	Introduction	103
3.2	Les systèmes nanocomposites Nissan	104
3.2.1	Faibles déformations	104
3.2.2	Moyennes et fortes déformations	112
3.2.3	Influence de la nature et de la masse molaire de la matrice (du PS au PMMA)	114
3.2.4	Mesures de relaxation transitoire après déformation	120
3.2.5	Influence de la vitesse de déformation	123
3.2.6	Cycles de déformation	125
3.3	Les autres systèmes	127
3.4	Conclusions	130
4	Conformation des chaînes polymère dans les nanocomposites	135
4.1	Introduction	135
4.2	Conformation d'un polymère linéaire	137
4.2.1	Modèle de chaîne gaussienne.	137
4.2.2	Modèle de chaîne à longueur de persistance	138
4.3	Le contraste moyen nul	139

4.3.1	Principe du contraste moyen nul	139
4.3.2	Applications aux systèmes nanocomposites	140
4.4	La conformation des chaînes à l'état isotrope	141
4.4.1	Etude préliminaire	141
4.4.2	Résultats sur la conformation	147
4.4.3	Origines possibles	155
4.5	Conclusions	159
5	Evolution de la structure des charges et de la conformation des chaînes sous déformations de fortes amplitudes	163
5.1	Introduction	164
5.2	Les différents modèles de déformation des chaînes	164
5.3	Traitement des spectres anisotropes	166
5.3.1	Les figures de diffusion 2D	166
5.3.2	Le regroupement par secteur angulaire	167
5.4	Réorganisation des charges sous déformation	168
5.4.1	Remarques préliminaires sur l'effet d'une déformation sur l'intensité diffusée	168
5.4.2	Faibles fractions volumiques	169
5.4.3	Fortes fractions volumiques	181
5.4.4	Evolution de la structure après des cycles de déformation	188
5.4.5	Conclusions sur les réorganisations spatiales des charges sous déformation	191
5.5	Evolution de la conformation des chaînes sous déformation	192
5.5.1	Faibles fractions volumiques	193
5.5.2	Fortes fractions volumiques	200
5.5.3	Relaxation de l'anisotropie induite	201
5.6	Conclusions	203
5.6.1	Réorganisation spatiales des charges	203
5.6.2	Conformation des chaînes étirées	205
6	Synthèse et discussion	209
6.1	Faibles déformations : deux transitions de connectivité	210
6.1.1	Connectivité directe entre charges	210
6.1.2	Une connectivité indirecte : quelle origine ?	216
6.2	Rôle des réorganisations aux fortes déformations	227
6.2.1	Rappel du comportement mécanique des nanocomposites aux fortes déformations	228

6.2.2	Non affinité du déplacement des charges et déformation résiduelle . . .	230
6.2.3	Homogénéité de la déformation des chaînes	234
6.3	Conclusions	235
Conclusion		236
Annexes		242
A Techniques de diffusion aux petits angles		245
A.1	La diffusion des neutrons aux petits angles DNPA	245
A.1.1	Le neutron et l'interaction neutron/matière	245
A.1.2	Les mesures	247
A.1.3	Le traitement des données	248
A.1.4	La particularité des neutrons	249
A.2	La diffusion des rayons X aux petits angles DXPA	250
B La microscopie électronique en transmission		251
B.1	Principe	251
B.2	Analyse d'images	252
C Etude mécanique des nanocomposites		253
C.1	Rhéologie oscillatoire	253
C.1.1	Rhéologie plan/plan	253
C.1.2	Analyse mécanique dynamique	256
C.2	Etirements, relaxation et cycles de déformation	256
C.2.1	Préparation des échantillons	256
C.2.2	Etirements	256
C.2.3	Relaxation	258
C.2.4	Cycles de déformation	258
D Analyse calorimétrique différentielle (DSC) et thermogravimétrique (ATG)		259
D.1	Analyse calorimétrique différentielle DSC	259
D.1.1	Principe	259
D.1.2	Détail des valeurs de T_g obtenues pour les différents nanocomposites .	260
D.2	Analyse thermogravimétrique ATG	260
Bibliographie		261
Résumé		276

INTRODUCTION

Introduction

Les nanocomposites sont des matériaux constitués d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des particules inorganiques de taille nanométrique appelées charges. Ces charges, de nature et de forme variées, vont jouer le rôle de renfort et vont permettre d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice dans laquelle elles sont incorporées. Depuis plusieurs années, les méthodes de synthèse de nanoparticules se sont multipliées. Leur introduction dans des matrices polymères s'est alors développée et des effets de renforcements mécaniques ont été observés sur le module d'Young, la limite élastique, le comportement à la rupture dans des nanocomposites, ce qui en fait des matériaux intéressants dont quelques uns sont déjà étudiés voire utilisés pour diverses applications industrielles comme le pneumatique ou les plastiques dont l'amélioration des propriétés mécaniques est capitale.

Au delà de la pure recherche de matériaux aux propriétés intéressantes, extrêmement développée, d'un point de vue plus fondamental les mécanismes régissant ces phénomènes de renforcement restent encore assez méconnus et nécessitent quelques approfondissements. Néanmoins, il est de plus en plus considéré que le renforcement est du à deux contributions : l'arrangement spatial des charges dans la matrice (la qualité de la dispersion) et la nature de l'interaction à l'interface charge/polymère. Ces deux contributions sont en général en compétition et par conséquent délicates à décorrélérer l'une de l'autre. La nature de l'interaction charge/polymère va conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice. Une interaction faible va conduire à former des agglomérats de charges alors qu'une forte interaction va soit former des agrégats mixtes soit disperser de manière individuelle les particules primaires. Ces interactions vont moduler les phénomènes d'agrégation qui peuvent aboutir dans certains à des structures plus complexes comme des réseaux de charges. La particularité des systèmes nanocomposites est de présenter une quantité d'interface importante qui fait que les phénomènes intervenant à la surface vont jouer un rôle prédominant sur le comportement mécanique macroscopique du matériau. Une zone interfaciale, appelée interphase, fait l'objet de beaucoup de travaux pour comprendre sa nature, son épaisseur et sa portée au sein des échantillons car plusieurs groupes ont proposé une dynamique des chaînes dans cette

zone différente de celles du polymère *bulk*.

Ces contributions structurales et dynamiques ont été particulièrement étudiées ces dernières années sur divers systèmes nanocomposites sans pouvoir réellement les séparer les unes des autres. Les systèmes nanocomposites étant très variés et différents, le nombre d'études est très important et il est difficile de généraliser l'ensemble des résultats. Aujourd'hui, l'enjeu expérimental est donc de pouvoir différencier les mécanismes à l'origine du renforcement en découplant ces deux contributions. Il faut donc, pour cela, synthétiser des systèmes modèles simples constitués de deux éléments (des charges et un polymère) et parfaitement contrôler l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère. Nous avons donc tenté cette démarche et réussi sur plusieurs systèmes composés de particules de silice de tailles nanométriques dispersées dans deux polymères thermoplastiques amorphes (le polystyrène et le polyméthylméthacrylate).

La plupart des approches proposent une étude complète du comportement mécanique des nanocomposites sans une caractérisation structurale fine à l'échelle locale ou, inversement, proposent une étude de l'arrangement spatial des charges poussée sans corrélation directe avec les propriétés mécaniques. Néanmoins, plusieurs travaux, dont certains au laboratoire, ont effectué des mesures structurales et mécaniques complémentaires pour avoir une connaissance globale des échantillons. Nous avons suivi cette ligne de travail mais en essayant de déterminer l'arrangement spatial des charges encore plus finement et sur une plus grande gamme de longueur : localement (par des techniques de diffusion aux petits angles X ou neutrons) et à plus grande échelle (par microscopie électronique en transmission) en faisant varier certains paramètres comme la taille des particules primaires ou la nature de la matrice polymère. Parallèlement à ces mesures, un soin particulier a été apporté à étudier, sur une large gamme de déformation, le comportement mécanique des nanocomposites.

Notre objectif est de séparer les contributions respectives de l'état de dispersion et de l'interface sur le comportement mécanique des nanocomposites en jouant sur un paramètre expérimental, la fraction volumique en charges, afin d'étudier l'un ou l'autre des mécanismes. Il s'agit de pouvoir relier l'arrangement des charges dans la matrice aux propriétés mécaniques observées.

L'étude des propriétés des nanocomposites est très développée dans la littérature et beaucoup de travaux cherchent à comprendre les mécanismes régissant les phénomènes de renforcement mécanique. Par conséquent, avant de développer notre travail, il est nécessaire **dans un premier chapitre** de présenter **les différentes approches rencontrées dans la littérature pour étudier le renforcement** : de la définition d'un système nanocomposite modèle à l'étude de ces propriétés mécaniques en passant par les différentes techniques pour

les caractériser.

Le **deuxième chapitre** sera consacré à l'étude de **l'organisation spatiale des charges** dans différentes matrices polymère. En combinant des mesures locales à des observations à plus grandes échelles nous pouvons définir de quelle manière s'organisent les charges suivant leurs fractions volumiques. L'influence de plusieurs paramètres, comme la nature de la matrice ou la taille des particules primaires, sera également étudiée.

Le **troisième chapitre** abordera les **propriétés mécaniques** de ces nanocomposites en fonction de **différentes géométries** : rhéologie plan-plan et analyse mécanique dynamique (pour l'étude dans le régime linéaire aux **faibles déformations**), et étirement uniaxial **aux grandes déformations**. De plus, des expériences de relaxations des contraintes et de cycles de déformations chercheront à mesurer les temps caractéristiques de nos échantillons et à mieux comprendre le rôle des réorganisations structurales et dynamiques.

Nous avons également voulu comprendre de quelle manière la présence de charges affectait la conformation du polymère environnant. Le **quatrième chapitre** traitera de **l'influence des charges sur la conformation des chaînes de polymère**. Par diffusion des neutrons aux petits angles, nous pouvons accéder directement au facteur de forme moyen d'une chaîne polymère et ainsi mesurer les modifications locales des tailles caractéristiques du polymère. Les performances de la méthode du Contraste Moyen Nul, dont on peut déduire un résultat général simple, seront discutées en fonction de la fraction volumique en charges et de la masse molaire du polymère.

Le **cinquième chapitre** détaillera **l'évolution** de la structure des charges et de la conformation des chaînes **sous grandes déformations**. Nous souhaitons comprendre comment les charges et les chaînes polymère se comportent après une forte elongation. Nous avons tenté de mettre en évidence l'apparition de réorganisations spatiales et des hétérogénéités de déformations qui pourraient nous permettre de comprendre comment les charges interagissent directement ou via le polymère lors d'une forte elongation.

Enfin, le **dernier chapitre synthétisera l'ensemble des résultats et discutera sur des liens entre la structuration des charges et le renforcement mécanique dans les nanocomposites**. On cherchera à corréler des caractérisations structurales et des mesures mécaniques et voir s'il est possible d'unifier l'ensemble des résultats pour comprendre les processus microscopiques responsables du renforcement mécanique macroscopique.

CHAPITRE I

Chapitre 1

Bibliographie

L'amélioration des propriétés physiques des matériaux polymères est un enjeu permanent tant d'un point de vue fondamental qu'industriel. Dans le cas où ils sont à l'état liquide, polymères fondus ou élastomères, il s'agit d'incorporer dans la matrice de polymère des petites particules dures (des charges) pour, lorsqu'elles sont de tailles nanométriques, former des nanocomposites. Un exemple classique est le pneumatique où l'on utilise des particules de noir de carbone pour renforcer à la fois le module élastique et la résistance à la rupture. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, il faut donc pouvoir relier une propriété macroscopique telle que le renforcement avec les propriétés structurales du mélange à l'échelle de la taille élémentaire (le nanomètre) et avec les propriétés dynamiques du polymère. L'influence des charges, qui augmentent la capacité du polymère à dissiper l'énergie fournie, est observée dans tous les domaines de déformations : des petites déformations où le module élastique des nanocomposites devient important dans l'état caoutchoutique, aux grandes déformations où le nanocomposite présente une grande résistance à l'étirement.

Les nanocomposites font l'objet de nombreux travaux (de l'étude structurale de l'arrangement spatial des charges aux propriétés mécaniques particulières) et il est maintenant communément admis que le renforcement est dû à deux contributions : la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère et la nature de l'interaction charge/polymère. Aujourd'hui, l'enjeu expérimental est de trouver un système modèle qui permette de décorréler les effets de ces deux contributions sur le renforcement.

Dans ce chapitre, nous allons faire un tour d'horizon des connaissances sur les nanocomposites, notamment sur les principaux constituants, les différents modes d'élaboration, la structuration des charges dans la matrice polymère, la conformation des chaînes et sur leurs propriétés mécaniques. Nous nous intéresserons également à l'évolution de la structure et de la conformation des chaînes sous déformation de forte amplitude quand elles ont été mesurées. L'objectif de ce chapitre est de rappeler les notions de base sur les nanocomposites

et de présenter les principaux résultats sur le renforcement mécanique, et ainsi positionner notre étude dans ce contexte général.

1.1 Les nanocomposites

Un nanocomposite est constitué de deux éléments : des charges de tailles nanométriques jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice. Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites^{1,2}. Le point commun à tous ces systèmes est l'effet *nano*, qui, lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère (son rayon de giration), fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières³, optiques⁴, diélectriques⁵, électriques^{6,7} et mécaniques (nous nous focaliserons sur cette dernière propriété dans ce manuscrit).

Dans cette partie, nous présenterons les différents éléments constituant un nanocomposite, les interactions entre ces constituants et enfin les différentes méthodes de préparation des nanocomposites.

1.1.1 Les charges

En pratique, différents types de charges (noir de carbone⁸, silice⁹, argile¹⁰, whiskers¹¹, nanotubes de carbone¹²...) sont utilisés pour fabriquer des nanocomposites mais leur choix reste très empirique car leurs influences sur le renforcement ne sont pas encore très claires.

-
- [1] Leblanc, J. L. *Prog. Polym. Sci* **2002**, 27, 627–687
 - [2] Zou, H. ; Wu, S. ; Shen, J. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3893–3957
 - [3] Takahashi, S. ; Paul, D. R. *Polymer* **2006**, 47, 7519–7534
 - [4] Sanchez, C. ; Julian, B. ; Belleville, P. ; popall, M. *J. of Materials chemistry* **2005**, 15, 3559–3592
 - [5] Priestley, R. D. ; Rittigstein, P. ; Broadbelt, L. J. ; Fukao, K. ; Torkelson, J. M. *J. Phys. : Condens. Matter* **2007**, 19, 205120
 - [6] Medalia, A. I. *Rubb. Chem. Technol.* **1986**, 59, 432
 - [7] Dalmas, F. ; Cavaillé, J.-Y. ; Gauthier, C. ; Chazeau, L. ; Dendievel, R. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 829–839
 - [8] Ehrburger-Dolle, F. ; Hindermann-Bischoff, M. ; Livet, F. ; Bley, F. ; Rochas, C. ; Geissler, E. *Langmuir* **2001**, 17, 329–334
 - [9] Bugnicourt, E. ; Galy, J. ; Gérard, J. ; Boué, F. ; Barthel, H. *Polymer* **2007**, 48, 949–958
 - [10] Wang, Y. Z. ; Zhang, L. Q. ; Tang, C. H. ; Yu, D. S. *Journal of Applied polymer Science* **2000**, 78, 1879–1883
 - [11] Favier, V. ; Chanzy, H. ; Cavaillé, J. Y. *Macromolecules* **1995**, 28, 6365–6367
 - [12] Bokobza, L. *Polymer* **2007**, 48, 4907–4920

La charge est un renfort rigide introduit dans une matrice polymère pour en améliorer les propriétés mécaniques. Plusieurs paramètres caractérisent les charges : leur structure (taille, forme, facteur d'aspect), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère.

La structure d'une charge se définit sur plusieurs échelles de taille. A petite échelle, les particules primaires se définissent par un assemblage d'éléments indissociables. Ces particules primaires peuvent à leur tour s'assembler entre elles pour former des agrégats plus ou moins gros dont la taille est définie sur une échelle plus grande. Enfin, ces agrégats peuvent eux aussi, suivant la nature des interactions, former des objets de taille plus grande : finalement, il se forme des agglomérats dus à des liaisons faibles et souvent fragiles.

La surface spécifique correspond à la surface développée par unité de masse. Elle s'exprime en m^2/g et est variable suivant le type de charge utilisé. Cette surface spécifique est, en moyenne, d'environ $150 m^2/g$ pour les silices et peut atteindre $400 m^2/g$ dans certains cas. Beaucoup d'études ont montré que la surface d'échange entre la charge et le polymère est un facteur important du renforcement mécanique. Les valeurs importantes du rapport surface/volume de ces charges permettent alors d'espérer des augmentations considérables de l'intensité des interactions entre les constituants.

La nature de l'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments. Ce traitement de surface peut être le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants^{13,14}) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice^{15,16,17}. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interactions entre la charge et le polymère. D'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage peut permettre d'améliorer l'état de dispersion des charges.

Ces trois paramètres importants sont à prendre en compte lorsque l'on synthétise des nanocomposites.

-
- [13] Ramier, J. ; Chazeau, L. ; Gauthier, C. ; Guy, L. ; Bouchereau, M. *Rubber chemistry and technology* **2007**, *80*, 183–193
 - [14] Mélé, P. ; Da Silva, C. ; Marceau, S. ; Brown, D. ; De Puydt, Y. ; Alberola, N. *Macromolecular symposia* **2003**, *194*, 185–190
 - [15] Berriot, J. ; Montes, H. ; Martin, F. ; Mauger, M. ; Pyckhout-Hintzen, W. ; Meier, G. ; Frielinghaus, H. *Polymer* **2003**, *44*, 4909–4919
 - [16] Carrot, G. ; El Harrak, A. ; Oberdisse, J. ; Jestin, J. ; Boué, F. *Soft Matter* **2006**, *2*, 1043
 - [17] Inoubli, R. ; Dagréou, S. ; Lapp, A. ; Billon, L. ; Peyrelasse, J. *Langmuir* **2006**, *22*, 6683–6689

1.1.2 Le polymère

Un polymère pur, très performant à température ambiante, verra souvent ses propriétés chuter lorsque la température augmente. Dans un nanocomposite, le polymère va jouer le rôle de matrice dans laquelle les charges renforçantes vont être incorporées. L'idée de ce mélange est de conjuguer les avantages des polymères aux propriétés d'une phase inorganique rigide et de donner naissance à des matériaux aux propriétés modifiées et améliorées.

1.1.2.1 Généralités

Les polymères sont des assemblages de chaînes macromoléculaires constituées de parties linéaires plus ou moins longues qui contiennent plusieurs milliers de motifs monomères assemblés les uns aux autres par des liaisons covalentes¹⁸. Nous considérons ici seulement le cas d'une chaîne sans branchement ; le nombre de motifs (appelé le degré de polymérisation) va définir sa masse molaire qui contrôle beaucoup de propriétés.

On distingue trois catégories : les homopolymères constitués par l'association d'un seul motif, les copolymères issus de deux ou plusieurs monomères différents, et les polymères réticulés où les macromolécules linéaires sont connectées dans les trois directions de l'espace.

La structure d'un polymère peut ainsi se définir sur plusieurs niveaux :

- la structure primaire : enchaînement de plusieurs motifs monomères
- la structure secondaire : conformation d'une chaîne (pelote statistique ou semi-rigide par exemple)
- la structure tertiaire liée à l'organisation des chaînes au sein du matériau : mélange simple, cristallisation, phases organisées de copolymères...

Une autre grande classification des polymères est reliée à leur comportement thermique. On distingue les polymères thermoplastiques qui voient leur déformabilité augmentée avec la température, les polymères thermodurcissables qui durcissent et deviennent rigides à hautes températures et enfin les élastomères fréquemment utilisés pour fabriquer des nanocomposites. De plus, si l'arrangement des macromolécules est totalement désordonné le polymère est dit amorphe, si il est partiellement ordonné en domaine cristallin le polymère est dit semi-cristallin. La présence de zones amorphes est à l'origine de propriétés physiques particulières comme la transition vitreuse. En effet, la température de transition vitreuse est un paramètre important à prendre en compte dans la réalisation de nanocomposites.

[18] Combette, P.; Ernault, I. *Physique des polymères - Tome 1 : Structure, fabrication, emploi* ; Collection enseignement des sciences, Hermann éditeurs, 2005

1.1.2.2 La transition vitreuse

La transition vitreuse est un changement apparent d'état avec la température qui va entraîner des modifications très profondes des propriétés du polymère. A haute température, le polymère est un fondu (dans un état liquide ou viscoélastique) avec un module élastique faible de l'ordre du MPa sur une certaine période de temps suivi d'un écoulement aux temps plus longs. En abaissant la température, les temps caractéristiques s'allongent d'abord progressivement, mais dans un certain domaine de température (domaine de transition vitreuse), on constate une augmentation brutale du module et un ralentissement du phénomène de fluage. La transition vitreuse est alors définie comme le passage de l'état liquide métastable à l'état vitreux hors équilibre où les unités structurales sont figées à l'échelle du temps de l'expérience lorsque la température diminue.

Elle se caractérise par une température de transition vitreuse T_g définie, la plupart du temps, par des mesures calorimétriques¹⁸ mais aussi par des mesures mécaniques. Au dessous de T_g , le polymère est dur et cassant, il est à l'état vitreux, au dessus il est mou et flexible, il est alors à l'état caoutchoutique ou bien liquide viscoélastique.

Bien qu'une théorie rigoureuse et unique n'ait pas encore vu le jour, il existe un certain nombre de modèles qui décrivent la transition vitreuse : la théorie du volume libre¹⁹, la théorie de la fluctuations d'entropie^{20,21}, la théorie des effets couplés²², la théorie du mode-coupling²³. Ces modèles ne seront pas décrits ici mais tentent tous de modéliser le blocage à l'origine de la transition vitreuse des systèmes amorphes car la transition vitreuse n'est pas une transition de phase, c'est un phénomène purement cinétique. Elle se caractérise par des phénomènes de mobilité moléculaire collectifs coopératifs ou non. Il est communément admis que ces mouvements moléculaires nécessitent, pour se débloquer, la coopérativité de mouvements d'un grand nombre d'unités structurales.

Ces effets sont importants pour les nanocomposites car la présence de charges peut affecter la température de transition vitreuse T_g du polymère soit en l'augmentant ou en la diminuant. Beaucoup d'études ont cherché à comprendre l'évolution de la T_g en fonction de la fraction volumique en charges dans différentes natures de polymère⁵. Comme des modifications de la T_g ont été observées dans les films ultraminces ($e < 100$ nm), des analogies avec les films minces ont été faites afin de modéliser les changements de T_g au sein des polymères chargés²⁴

[19] Doolittle, A. K. *Journal of Applied Physics* **1951**, 22, 1471–1475

[20] Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 139

[21] Donth, E. *J. of polymer science, Part B : Polymer Physics* **1996**, 34, 2881–2892

[22] Ngai, K. L.; White, C. T. *Physical Review B* **1979**, 20, 2475–2486

[23] Götze, W. *Journal of Physics : condensed matter* **1999**, 11, A1–A45

[24] Rittigstein, P.; Rodney, D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. *Nature Materials* **2007**, 6, 278–282

pour mieux comprendre les effets de confinement²⁵ et les effets d'interaction²⁶.

1.1.2.3 Généralité sur le comportement mécanique d'un polymère

Le comportement mécanique d'un polymère non chargé peut être très varié²⁷. Nous nous focaliserons sur le cas des thermoplastiques au dessus de la température de transition vitreuse T_g où les chaînes sont à l'état liquide (fondu). Un cas voisin est celui des élastomères où les chaînes sont à l'état liquide mais attachées par des points de réticulation, un élastomère ne va donc pas couler contrairement à un fondu. Cependant, les temps caractéristique d'un polymère thermoplastique croissent rapidement avec la masse molaire et, lorsque celle-ci devient suffisamment grande, des comportements mécaniques similaires aux élastomères sont observés comme l'apparition d'un plateau caoutchoutique. L'enchevêtrement entre chaînes va alors jouer un rôle similaire aux noeuds de réticulation dans les élastomères. Notre travail se situe dans ce cadre.

Un polymère fondu qui subit une sollicitation mécanique possède une réponse viscoélastique étendue sur une large gamme de temps. Cette réponse viscoélastique est le reflet des mouvements moléculaires au sein des chaînes macromoléculaires. Les mouvements aux temps plus courts que celui de la sollicitation auront une contribution visqueuse. Ceux aux temps plus longs, s'il en existe, auront une contribution élastique. La nature de ces mouvement est fortement lié aux caractéristiques de la chaîne polymère.

La figure 1.1 montre l'évolution théorique du module viscoélastique G d'un polymère pour de faibles déformations en fonction du temps à température constante. Dans un domaine de déformation inférieur à 10%, le module élastique est considéré comme linéaire. A partir de cette courbe nous distinguerons différentes zones :

- Zone A. Aux temps courts, le polymère est dans **l'état vitreux**. La cohésion est assurée par des liaisons de type Van der Waals et le module élastique est de plusieurs GPa.
- Zone B. Quand le temps augmente, **le module chute**, les molécules se réorganisent dans l'espace en bougeant les unes par rapport aux autres et se libèrent des contraintes. jusqu'au moment où les chaînes ne pourront plus continuer à relaxer, gênées par leurs voisines (qu'elles ne peuvent pas interpénétrer), ce moment intervient au temps de Rouse τ_{Rouse} ²⁸.
- Zone C. Aux temps plus long, compris entre τ_{Rouse} et τ_{Rept} , un plateau apparaît dont le

[25] Tran, T. A. ; Said, S. ; Grohens, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3867–3871

[26] Srivastava, S. ; Basu, J. K. *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 165701

[27] Combette, P. ; Ernoult, I. *Physique des polymères - Tome 2 : Propriétés* ; Collection enseignement des sciences, Hermann éditeurs, 2006

[28] Rouse, P. E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272–1280

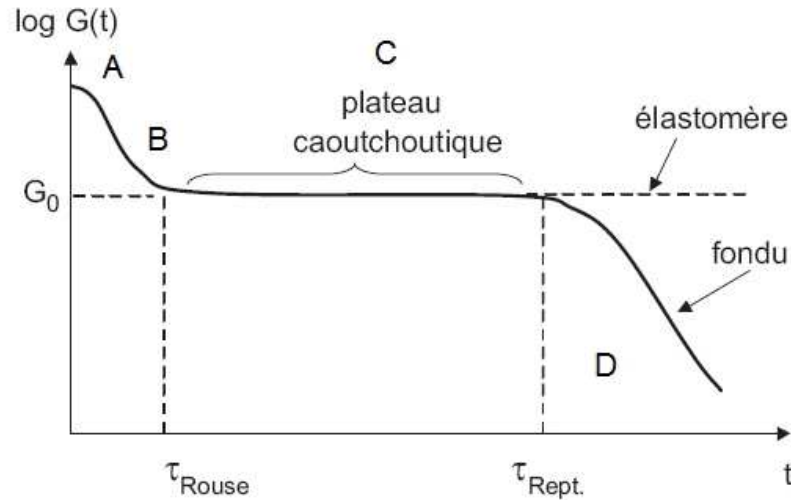


Figure 1.1 – Evolution du module élastique G en fonction du temps. Les étapes A à D sont détaillées dans le texte.

module est compris entre 0.1 et 1MPa : c'est **l'état caoutchoutique**, correspondant à un état semblable à celui des polymères réticulés en considérant les enchevêtrements entre molécules comme des noeuds fixes. La valeur du module au plateau permet de déterminer la masse entre enchevêtrements M_e qui est la masse des plus longues sous-chaînes ayant pu relaxer selon le processus de Rouse. La longueur de ce plateau dépend de la masse molaire du polymère, il est d'autant plus long que la masse est élevée.

- Zone D. Enfin, pour des temps plus longs que τ_{Rept} , **le polymère s'écoule** et le module est trop faible pour être mesurable. Les molécules relaxent selon un processus de reptation²⁹.

Le comportement mécanique peut aussi être vu en température à un temps donné (ou une fréquence donnée) grâce à l'équivalence temps/température³⁰. La figure 1.2 présente le module élastique G' d'un polystyrène pur en fonction de la température à une fréquence donnée (5 Hz). Sur cette figure nous retrouvons les zones A, B, C et D où les temps courts sont équivalents aux basses températures et les temps longs aux hautes températures.

Pour des déformations plus importantes, on observe un comportement non-linéaire sur la courbe de traction (figure 1.2 à droite). Considérons que notre polymère fondu soit sollicité avec un temps appartenant à la zone B ou C. Il est équivalent à un élastomère de nombre de maillons entre points de jonctions inférieur (zone B) ou égal (zone C) au nombre entre

[29] de Gennes, P. G. *In scaling concepts in polymer physics* ; Cornell University Press, Ithaca und London, 1979

[30] Williams, M. L. ; Landel, R. F. ; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701

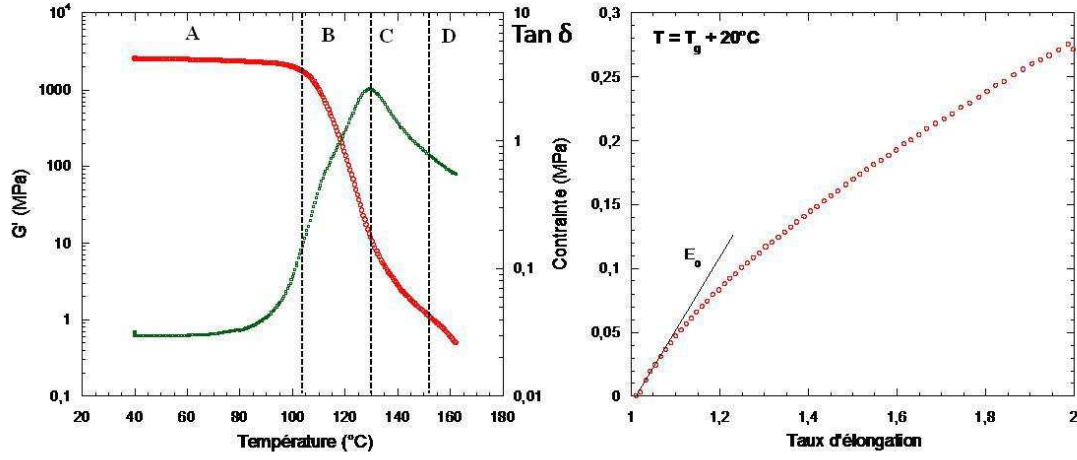


Figure 1.2 – Comportement mécanique d'un polystyrène pur. A gauche, courbe obtenue en DMA à 5 Hz. A droite, courbe de traction uniaxiale à $T_g + 20^\circ\text{C}$.

enchevêtrements. Dans le cas d'un tel élastomère non chargé, la déformation élastique peut être très grande. Jusqu'à 10%, la réponse en contrainte peut être considérée comme linéaire : le module élastique est constant. Au-delà de 10%, l'élasticité peut être décrite par le modèle gaussien³¹, qui considère les chaînes libres de fluctuer, leurs deux extrémités étant attachées aux points de réticulations. Ces derniers sont déplacés affinement^{32,33} ou peuvent fluctuer sur une taille de l'ordre de celle de la maille³⁴. A partir du calcul de l'entropie et de l'énergie libre, la contrainte s'écrit³⁵ :

$$\sigma_{vraie} = \frac{f}{S} = G(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}) \quad (1.1)$$

avec $G = NkT$, où N est le nombre de monomères entre noeuds, k la constante de Boltzman, T la température et λ le taux d'élongation.

Pour les plus grandes déformations, des écarts entre la théorie affine et les données expérimentales ont été observés. Ainsi la courbe $\sigma_{vraie}/(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda})$ doit être une constante, mais elle décroît quand λ augmente. Mooney et Rivlin³⁶ ont tenté de corriger cet écart en proposant

[31] Nielsen, L. E. ; Landel, R. F. *Mechanical properties of polymer and composites* ; M. Dekker, New York, 1994

[32] Kuhn, V. W. ; Grunn, F. J. *Polymer Science* **1946**, 1, 183–199

[33] Wall, F. T. ; Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1435–1439

[34] James, H. M. ; Guth, E. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, 11, 455–481

[35] Flory, P. *Principles of polymer chemistry* ; Corwell University Press, 1953

[36] Rivlin, R. S. *Large elastic deformation of isotropic materials* ; London Vol. A241, 1948

l'expression de la contrainte suivante :

$$\sigma_{vraie} = \frac{f}{S} = (\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}).(2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda}) \quad (1.2)$$

où C_1 et C_2 sont deux constantes.

Les bases du calcul de Mooney et Rivlin sont fausses mais l'équation 1.2 est assez bien vérifiée pour certains élastomères. De véritables modèles théoriques permettent de l'expliquer^{37,38} ou de la simuler³⁹.

Un durcissement de la contrainte est mesuré du fait de l'extensibilité limite des chaînes. Arruda et al.⁴⁰ ont remplacé alors l'approche gaussienne par une approche où intervient la fonction réciproque de Langevin qui prend en compte le nombre fini de maillons. La contrainte s'écrit alors :

$$\sigma_{vraie} = \frac{NkT}{3n^{0.5}}.(\frac{\lambda^2 - \lambda^{-2}}{\lambda_c}).L^{-1}(\frac{\lambda_c}{n^{0.5}}) \quad (1.3)$$

avec $\lambda_c = (\frac{\lambda^2 + 2/\lambda}{3})^{0.5}$ et L^{-1} la fonction de Langevin définie par :

$$L^{-1}(x) = x + \frac{9}{5}.x^3 + \frac{297}{175}.x^5 \quad (1.4)$$

Nous observons une forte remontée aux grandes déformations, comme expérimentalement. Cependant, plusieurs phénomènes apparaissent en parallèle à de telles déformations. Dans tous les cas, il apparaît des craquelures puis des fissures et une possible rupture. Dans le cas des fondus, il y a également des relaxations non-linéaires : glissement des chaînes dans le tube de reptation, fluage dû à un abaissement de T_g ou à des bandes de cisaillement ou de striction menant à une déformation mal définie.

Certains modèles rhéologiques tentent de décrire le comportement mécanique d'un polymère. Les modèles rhéologiques classiques sont le ressort dont la force varie linéairement avec le déplacement (comportement solide élastique de Hooke) et l'amortisseur dont la force est proportionnelle à la vitesse de déformation (Newton). Comme les polymères présentent les deux aspects, la combinaison de ces deux éléments est utilisée pour décrire leur comportement mécanique. Ainsi les deux modèles de base sont le modèle de Maxwell qui associe en série le ressort et l'amortisseur et le modèle de Voigt qui les associe en parallèle (voir figure

[37] Ball, R. C. ; Doi, M. ; Edwards, S. F. ; Warner, M. *Polymer* **1981**, 22, 1010–1018

[38] Edwards, S. F. ; Vilgis, T. A. *Polymer* **1986**, 27, 483–492

[39] Oberdisse, J. ; Ianniruberto, G. ; Greco, F. ; Marrucci, G. *Europhysics letters* **2002**, 58, 530–536

[40] Arruda, E. M. ; Boyce, M. C. *J. Mech. Phys. Solids* **1993**, 41, 389

1.3).

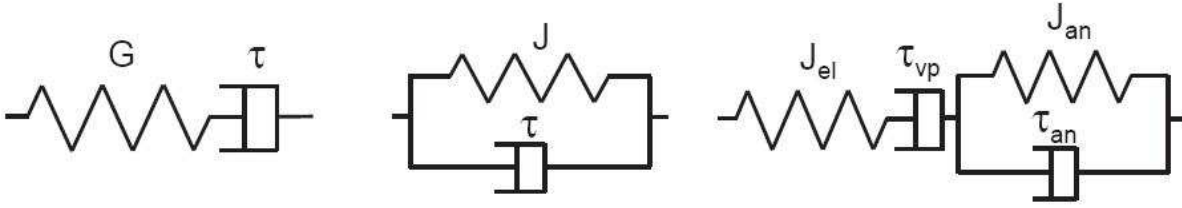


Figure 1.3 – Schéma des modèles rhéologiques classiques : à gauche le modèle de Maxwell qui associe les éléments en série, au centre le modèle de Voigt qui les associe en parallèle, à droite le modèle de Burger qui associe le modèle de Maxwell et la modèle de Voigt en série.

Par la suite de multiples combinaisons de ces deux modèles permettent de décrire l'ensemble des différentes composantes de la réponse viscoélastique d'un polymère. Pour prendre en compte l'étendue dans le temps de la réponse réelle d'un polymère viscoélastique on considère une distribution de temps de relaxation τ_i appelée spectre de relaxation. On fait appel à des modèles généralisés où le polymère est simulé par n éléments de Maxwell en parallèle : on parle de modèle de Maxwell généralisé avec chaque élément i qui possède son propre temps de relaxation τ_i . Ce modèle décrit bien la relaxation des contraintes pour les polymères thermoplastiques. La module est alors défini par :

$$E(t) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^n E_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1.5)$$

1.1.3 L'élaboration des nanocomposites

L'élaboration des nanocomposites est une étape importante qui va définir la qualité de la dispersion des charges au sein du polymère. Différentes méthodes de préparation existent dans la littérature : malaxage, évaporation de solvant, polymérisation in situ ou mélange de suspensions colloïdales.

Pour les élastomères chargés (soit par du noir de carbone ou de la silice), la mise en oeuvre industrielle passe par l'utilisation de malaxeurs et de mélangeurs qui incorporent directement les charges avec le polymère⁴¹. Bien que le cisaillement utilisé soit très important, la viscosité importante du système freine la bonne compatibilité entre les charges et le polymère. Le cisaillement mécanique doit rester contrôlé afin d'éviter toute dégradation des charges.

Une autre manière de disperser des charges est de procéder par polymérisation in-situ. Les charges (dont la surface est modifiée ou non) sont mélangées avec le monomère avant

[41] Mélé, P. ; Marceau, S. ; Brown, D. ; de Puydt, Y. ; Albérola, N. *Polymer* **2002**, 43, 5577–5586

que la polymérisation ne soit initiée^{15,42}.

Une troisième méthode est d'utiliser un solvant dans lequel la charge et le polymère se dispersent séparément. Ensuite, ils sont mélangés ensemble et le solvant est évaporé soit à température ambiante soit à haute température. Il a été montré que le choix du solvant et les conditions d'évaporation conditionnent la qualité de la dispersion finale des charges dans la matrice⁴³. En d'autres termes, il faut trouver un bon solvant du polymère et dans lequel les particules restent stables⁴⁴.

Enfin, une autre possibilité est le mélange physique de deux suspensions colloïdales couramment utilisé pour faire des nanocomposites à base de latex^{45,46}. Elle consiste à mélanger une suspension contenant les charges et une autre contenant le latex et de laisser évaporer l'eau pour former le film.

Ces différentes voies d'élaboration doivent garantir la bonne stabilité et dispersion des charges dans la matrice. Tout est question de compromis et choix judicieux dans les paramètres de l'élaboration. Tout d'abord, le temps de préparation doit être assez court pour éviter la floculation des charges. Ensuite, la viscosité globale du système doit être un compromis entre une valeur basse (pour permettre la dispersion) et haute (pour la maintenir)⁴⁷. La diversité des différents constituants (charges et matrices polymères) fait qu'il n'existe pas de mode opératoire unique, chaque constituant a ses particularités qui mènent à des voies d'élaboration différentes d'un système à l'autre. Plusieurs articles regroupant l'ensemble des approches existent dans la littérature^{48,49}.

1.2 Le renforcement dans les nanocomposites

Le renforcement modifie les champs de contrainte et de déformation, améliore considérablement les propriétés d'usage des polymères, avec notamment une élévation de leur module élastique et de leur déformation maximale avant rupture. Nous présenterons brièvement les

-
- [42] Okada, A. ; Kawasumi, M. ; Usuki, A. ; Kojima, Y. ; Kurauchi, T. ; Kamigaito, O. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* **1990**, 171, 45
 - [43] Sen, S. ; Xie, Y. ; Bansal, A. ; Yang, H. ; Cho, K. ; Schadler, L. S. ; Kumar, S. K. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2007**, 141, 161–165
 - [44] Jouault, N. ; Vallat, P. ; Dalmas, F. ; Said, S. ; Jestin, J. ; Boué, F. *Macromolecules* **2009**, 42, 2031–2040
 - [45] Oberdisse, J. ; El Harrak, A. ; Carrot, G. ; Jestin, J. ; Boué, F. *Polymer* **2005**, 46, 6695–6705
 - [46] Rharbi, Y. ; Cabane, B. ; Vacher, A. ; Joanicot, M. ; Boué, F. *Europhysics letters* **1999**, 46, 472–478
 - [47] Favier, V. Ph.D. thesis, INPG, 1995
 - [48] Giannelis, E. P. *Advanced Materials* **1996**, 8, 29
 - [49] Chazeau, L. ; Gauthier, C. ; Vigier, G. ; Cavaillé, J. Y. *Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites* **2003**, 2, 63–111

résultats principaux sur les propriétés mécaniques des nanocomposites dans le domaine linéaire et non-linéaire aux faibles et aux fortes déformations. Comme le renforcement est un phénomène complexe, il n'existe pas de théorie générale qui permette de le décrire dans son ensemble mais plutôt un ensemble de modèles qui s'appliquent suivant les conditions de sollicitation du matériau.

1.2.1 Comportement aux faibles déformations : faits expérimentaux

Dans le domaine linéaire, l'augmentation de la fraction volumique en charges entraîne une augmentation du module : légère au niveau du plateau vitreux (c'est à dire aux temps très courts), et importante au niveau du plateau caoutchoutique. Ceci s'accompagne souvent d'une modification de la dynamique des chaînes, le plus souvent ralentie. Ainsi, dans les mesures type DMA en balayage de température, la température de relaxation T_α , au dessus de laquelle la courbe quitte le plateau vitreux (menant à un pic en $\tan\delta$, voir figure 1.2 à gauche), est décalée (positivement ou négativement)^{41,14}

Au niveau du plateau caoutchoutique, nous pouvons alors étudier le renforcement en fonction de la fraction volumique en charge qui est assez complexe. Nous allons décrire les modélisations correspondantes.

1.2.2 Théories du renforcement et modélisations

La prédiction du comportement viscoélastique d'un nanocomposite en régime linéaire à partir des propriétés de ces constituants, de la structure adoptée par les charges et de la fraction volumique est un sujet très étudié dans la littérature. Différentes lois et théories sur le renforcement ont vu le jour et cherchent à décrire les phénomènes de renforcement dans les nanocomposites par une succession de modèles. On distingue les **approches hydrodynamiques** ou théories d'inclusions rigides des **modèles micromécaniques à plusieurs phases** et des **modèles rhéologiques**.

1.2.2.1 L'approche hydrodynamique

Il s'avère qu'il existe aujourd'hui un grand nombre de modèles mécaniques phénoménologiques capables de prédire les variations des propriétés élastiques ou viscoélastiques de composites. La majorité d'entre eux supposent non seulement une distribution isotrope des charges dans la matrice polymère mais également que le comportement mécanique de la matrice est identique à celui du polymère non renforcé.

L'**approche hydrodynamique** a pour base l'effet hydrodynamique des charges dans un fluide défini par Einstein⁵⁰. Ce modèle donne une description de la viscosité en fonction de la fraction volumique en charges dans une solution colloïdale diluée. La viscosité est ainsi définie par :

$$\eta = \eta_0.(1 + 2.5\Phi) \quad (1.6)$$

où η_0 est une viscosité constante du milieu continu et Φ est la fraction volumique en charges. Cette loi a été transposée au module d'un élastomère chargé par Swallowwood⁵¹ :

$$E = E_0.(1 + 2.5\Phi) \quad (1.7)$$

où E est le module d'Young. Cette équation n'est valable que pour des cas très dilués. Guth et Gold⁵² ont développé cette équation en ajoutant un terme d'ordre deux qui prend en compte les interactions entre particules pour des systèmes plus concentrés :

$$E = E_0.(1 + 2.5\Phi + B\Phi^2) \quad (1.8)$$

où B est un préfacteur qui vaut 14.1 pour le cas de particules sphériques. Guth améliora cette expression en tenant compte de l'aggrégation et de l'anisotropie des charges introduites⁵³ :

$$E = E_0.(1 + 0.67f\Phi + 1.62f^2\Phi^2) \quad (1.9)$$

où f est un facteur d'aspect défini comme le rapport des axes d'une ellipse qui enveloppe l'agrégat. Pour les forts taux de charges, une approximation de Padé développant l'équation précédente à un ordre supérieur à 2 a été proposée :

$$E = E_0.(1 + 2.5\Phi + 5\Phi^2 + \dots) = E_0.(1 + \frac{2.5\Phi}{1 - 2\Phi}) \quad (1.10)$$

Le contrôle de la dispersion des charges dans la matrice polymère est principalement **dominé par les interactions particule/particule et polymère-particule**. Ces interactions peuvent être modulées en changeant la nature du polymère ou en modifiant chimiquement la surface de la particule par greffage d'un agent plus ou moins compatible avec le polymère. Ces interactions sont très importantes car elles conditionnent au final les propriétés

[50] Einstein, A. *Ann. Phys* **1906**, 17, 549

[51] Smallwood, H. M. *J. Appl. Phys.* **1944**, 15, 758

[52] Guth, E. ; Gold, O. *Phys. Rev* **1938**, 53, 322

[53] Guth, E. *J. Appl. Phys.* **1945**, 16, 20

mécaniques des nanocomposites. Détaillons ces deux interactions.

1.2.2.2 Interaction charge/charge : notion de percolation

Le terme de percolation est couramment utilisé pour décrire des phénomènes qui font appel à la notion de propagation et de connectivité dans un système connecté de façon aléatoire. Le modèle originel considère un réseau de points que l'on relie au hasard (percolation de sites) ou réciproquement de liens (percolation de liens) avec des objets selon une certaine probabilité p : la fraction de liens ou de noeuds est de p . A partir d'une fraction p_c appelée seuil de percolation on peut trouver un chemin continu permettant de traverser le réseau dans son entier. La percolation correspond donc à l'apparition du premier amas d'objets connectés entre eux qui soit infini⁵⁴ (voir figure 1.4).

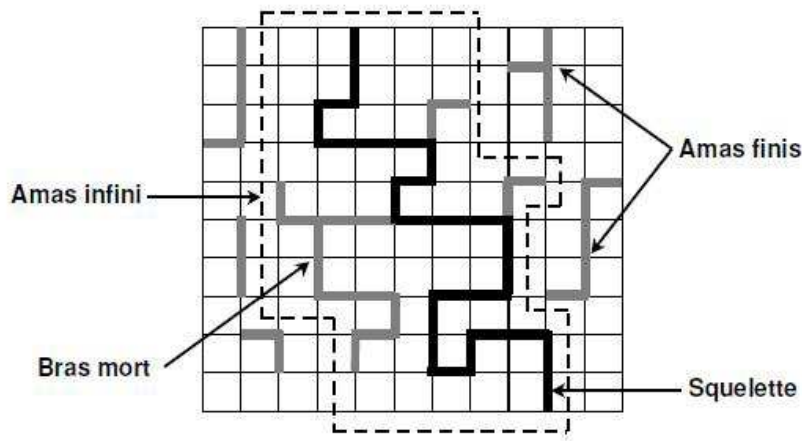


Figure 1.4 – Concept de percolation : description d'un réseau avec des amas finis et un amas infini avec son squelette (Thèse F. Dalmas [54]).

Il a été montré que le seuil de percolation dépendait de la dimension d'espace (1D, 2D ou 3D) et de la géométrie du réseau (de sa maille élémentaire). Certaines grandeurs caractéristiques vont suivre des lois de puissance comme la probabilité $P(p)$ d'appartenir à l'amas infini, la taille moyenne des amas $S(p)$ ou la longueur de corrélation $\xi(p)$. Les exposants de ces lois sont universels et ne dépendent que de l'espace considéré (voir tableau 1.1)⁵⁵.

Ces relations ont également permis de décrire les variations des propriétés physiques à l'aide de lois d'échelle comme la conductivité, la permittivité, les propriétés magnétiques et

[54] Dalmas, F. Ph.D. thesis, INSA Grenoble, 2005

[55] Stauffer, D. *Introduction to Percolation Theory*; Taylor and Francis, 1985

Grandeurs	Lois	2D	3D
$P(q)$	$(p - p_c)^\beta$	5/36	0.44
$S(q)$	$ p - p_c ^{-\gamma}$	43/18	1.8
$\xi(q)$	$ p - p_c ^{-\nu}$	4/3	0.88

Table 1.1 – Expressions de différentes grandeurs avec leurs exposants suivant la dimension de l'espace considéré.

les propriétés mécaniques. Ces dernières peuvent donc être considérées dans un réseau de charges.

Par analogie avec la percolation, du fait des interactions de contact créant un lien entre deux agrégats, un réseau de charge peut s'établir lorsque l'on augmente la fraction volumique au dessus d'un certain seuil appelé le seuil de percolation Φ_c . Dans les nanocomposites, ce seuil de percolation peut être mis en évidence par :

- des mesures mécaniques sensibles à la connectivité (une divergence du module)
- des mesures électriques⁶
- des techniques d'imagerie : microscopie électronique, mais demandant une analyse par traitement d'images et posant le problème du passage d'une tranche (2D) au volume (3D). La figure 1.5 montre un travail antérieur (Marceau et al.⁵⁶) suggérant une percolation dans le cas d'agrégats fractals (à droite) au dessus de 5%v/v de silice.
- des techniques de diffusion du rayonnement. Néanmoins, elles ne permettent pas, à proprement parler, de mesurer une connectivité. Elle peut être déduite de l'évolution de la taille des agrégats et des distances inter-agrégats.

Lorsque les charges forment un réseau percolant, il s'établit un chemin continu d'un bout à l'autre de l'échantillon et on peut s'attendre à une différence dans les propriétés mécaniques à cause de l'apparition d'un réseau de charges liées par des liaisons directes. L'effet sur le renforcement mécanique de ce réseau dépend des interactions entre les charges : si elles sont fortes, la rigidité dans le matériau va augmenter, et si elles sont faibles, l'augmentation du module sera plus faible. Il a été observé une augmentation significative du module lorsque le taux de charge est élevé et que la percolation géométrique coïncidait avec la percolation mécanique^{47,11}.

[56] Marceau, S. Ph.D. thesis, Université de Savoie, 2003

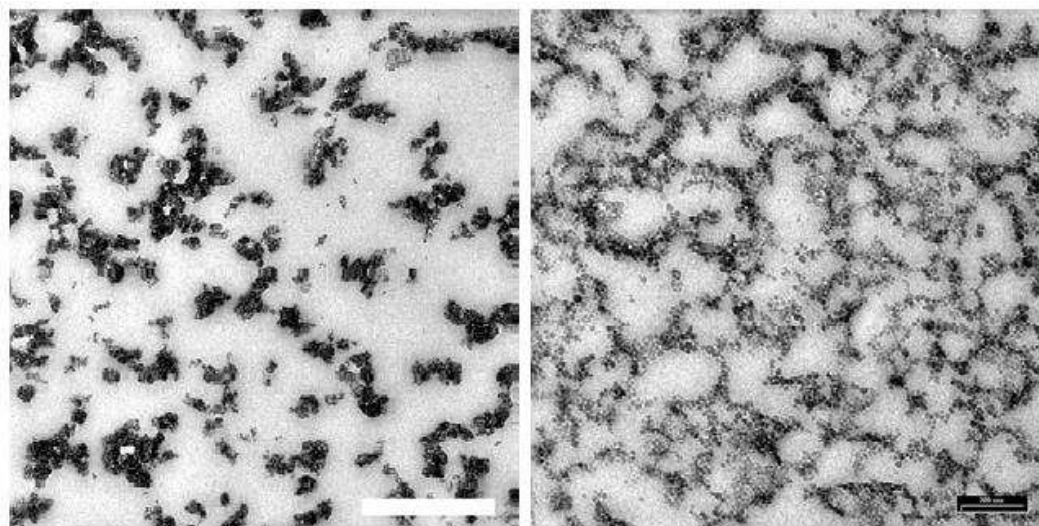


Figure 1.5 – Clichés de microscopie électronique en transmission d’un échantillon chargé à 5.1%v/v (à gauche) et 10.8%v/v (à droite). En augmentant la fraction volumique un réseau percolant de charges se forment (Thèse S. Marceau [56]).

1.2.2.3 Interaction polymère/charge : notion d’interphase

Mises en évidence expérimentales de l’interphase. Les interactions polymère/charge peuvent être de nature physique^{57,58} (par liaisons hydrogène ou attractions de Van der Waals) ou, dans certains cas, de nature chimique¹⁵ (par liaisons covalentes menant à des chaînes greffées ou éventuellement réticulées avec une matrice réticulée). La nature de ces interactions va modifier l’état physique et la mobilité moléculaire du polymère. Tout d’abord, il a été montré depuis longtemps qu’une couche de polymère lié ou immobilisé appelée **interphase** se formait au voisinage des charges. En effet, pour rendre compte des interactions particules/polymère, il faut considérer les phénomènes d’adsorption. Lors de la préparation des nanocomposites et sous l’effet de la charge, le polymère va subir quelques modifications : un certain nombre de chaînes vient s’adsorber en surface des particules et des gradients de densité vont se créer près de l’interface. La structure et la mobilité des chaînes sont alors modifiées. La topologie de la surface des charges va moduler ces effets d’interaction charge/polymère⁵⁹.

Différentes techniques permettent de mettre en évidence l’existence de cette interphase.

La plus simple est la technique d’extraction. Elle consiste à plonger l’échantillon nanocomposite dans un bon solvant pour éliminer tout le polymère extractible. Après cette étape, la quantité de polymère appelé lié (polymère qui n’est pas parti lors de l’étape d’extraction)

[57] Leblanc, J. L. *J. Applied Polymer Sci.* **1997**, 66, 2257

[58] Wang, M. J. ; Wolff, S. ; Tan, E. H. *Rubb. Chem. Technol.* **1991**, 66, 163

[59] Vilgis, T. A. *Polymer* **2005**, 46, 4223–4229

est mesurée par analyse thermogravimétrique sur les résidus séchés. Il a été observé que la quantité de polymère lié dépendait de la surface spécifique, de la chimie de surface de la charge et de sa fraction volumique et de la masse molaire des chaînes⁶⁰. En présence d'un agent d'encombrement, par exemple en greffant des chaînes alkyles, la quantité de polymère lié diminue et cette diminution est d'autant plus forte que la chaîne alkyle est longue. Le greffage de ces agents de recouvrement conduit à une modification de l'énergie de surface des particules qui diminuent les interactions avec la matrice. En présence d'un agent de couplage, le taux de polymère lié est au contraire plus élevé et s'explique par la création de liaisons covalentes avec la matrice lors de la préparation^{61,13}. Au final, la quantité de polymère lié dépend de nombreux paramètres et les valeurs diffèrent d'un système à l'autre. Les mesures d'extraction permettent de connaître la quantité de polymère lié, mais pas de connaître l'état physique de cette couche de polymère au voisinage des charges (coquille molle ou dure).

Différentes études se sont intéressées à la mobilité de ce polymère lié par résonance magnétique nucléaire (RMN)^{62,63,64}, par analyse mécanique dynamique (DMA)⁶⁵ ou par des mesures diélectriques⁶⁶.

- les expériences de RMN mettent en évidence la restriction de la mobilité moléculaire au voisinage des charges car elles introduisent des contraintes topologiques supplémentaires. La force de l'interaction va influencer le degré de contraintes. Cette couche peut être considérée comme une interphase rigide autour de la charge⁶⁷ ou comme une couche présentant un gradient de propriétés pour les chaînes (par exemple comme un gradient de température de transition vitreuse T_g) en fonction de la distance à la surface des particules et de la température⁶⁸.
- les expériences de DMA, qui mesurent le comportement viscoélastique des nanocomposites, mettent en évidence la présence de deux maxima sur les mesures de $\text{Tan}\delta = G''/G'$ (appelé facteur de perte), suggérant l'existence de deux T_g . Ces deux maxima s'accompagnent d'une diminution de l'aire sous la courbe avec l'augmentation de la fraction

[60] Wagner, M. Ph.D. thesis, Université de Haute Alsace, 1997

[61] Ramier, J. ; Chazeau, L. ; Gauthier, C. ; Guy, L. ; Bouchereau, M. *Journal of polymer science part B - Polymer physics* **2006**, *44*, 143–152

[62] Kaufman, S. ; Slichter, W. P. ; Davis, D. D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1971**, *9*, 829

[63] O'Brien, J. ; Cashell, E. ; Wardell, G. E. ; McBrierty, V. J. *Macromolecules* **1976**, *9*, 653

[64] Ito, M. ; Nakamura, T. ; Tanaka, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 3493–3504

[65] Tsagaropoulos, G. ; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6067–6077

[66] Fragiadakis, D. ; Pissis, P. ; Bokobza, L. *Polymer* **2005**, *46*, 6001–6008

[67] Dutta, N. K. ; Choudhury, N. R. ; Haidar, B. ; Vidal, A. ; Donnet, J. B. ; Delmotte, L. ; Chazeau, J. M. *Polymer* **1994**, *35*, 4293–4229

[68] Berriot, J. ; Montes, H. ; Lequeux, F. ; Long, D. ; Sotta, P. *Eur. Phys. Lett.* **2003**, *644*, 50–56

volumique en charges. Tsagaropoulos et al.^{65,69,70} ont attribué chacun de ces maxima à deux relaxations distinctes : la première attribuée au polymère *bulk*, la deuxième à une couche de polymère entourant les charges dont la mobilité est réduite. Dans ces études, il apparaît que la distance interparticulaire constitue le paramètre clé et non pas la distance à la surface.

- les mesures diélectriques⁷¹ sur des nanocomposites silice/PDMS ont aussi mis en évidence une nouvelle relaxation attribuée aux chaînes polymère proche de la surface dont la mobilité est réduite du fait des fortes interactions. Cette diminution de la mobilité s'exprime par une augmentation **graduelle** des temps de relaxation en se rapprochant de la surface des charges.

Par contre des mesures directes par calorimétrie (DSC) n'ont pas permis de trancher sur l'existence de cette interphase. Certains auteurs observent une augmentation de la température de transition vitreuse^{72,73}, d'autres une diminution⁷⁴ et dans certains cas aucune modification n'est mesurée²⁴. Ces résultats contradictoires peuvent s'expliquer par la nature de l'interaction charge/polymère et par le fait qu'une mesure de température de transition vitreuse par DSC est une mesure macroscopique moyenne : une augmentation et un ralentissement de la mobilité sont présents simultanément et en moyenne annulent l'effet.

L'épaisseur de l'interphase. L'épaisseur de l'interphase est également un point important. La détermination de cette épaisseur est souvent indirecte car elle dépend des conditions et du type d'expériences réalisées. La réduction d'entropie configurationnelle confère aux couches en surface plus de densité dont l'influence décroît en s'éloignant de la surface. Dans la plupart des études citées précédemment, l'épaisseur est de quelques nanomètres : de 1 à 10 nm. Pour certains, cette épaisseur est fortement dépendante de la température. Fragiadakis et al.⁷¹ ont estimé cette épaisseur à 3 nm à T_g et elle diminue légèrement en augmentant la température (diminution de 1 nm en 40K). Ils ont de plus estimé que cette épaisseur ξ suivait la relation $\xi(T) \approx (T - T_0)^{-0.31}$. Berriot et al.^{68,75} ont mesuré par diverses techniques l'épaisseur de cette couche et ont observé une diminution lorsque la température augmente (voir figure 1.6).

[69] Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 396

[70] Eisenberg, A.; Kim, J. S. *Introduction to ionomers*; Wiley-Interscience : New York, 1998

[71] Fragiadakis, D.; Pissis, P.; Bokobza, L. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, *352*, 4969–4972

[72] Liu, X.; Wu, Q. *Polymer* **2001**, *42*, 10013–10019

[73] Chen, K.; Yang, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 414–421

[74] Ash, B. J.; Siegel, R. W.; Schadler, L. S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1358–1369

[75] Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9756–9762

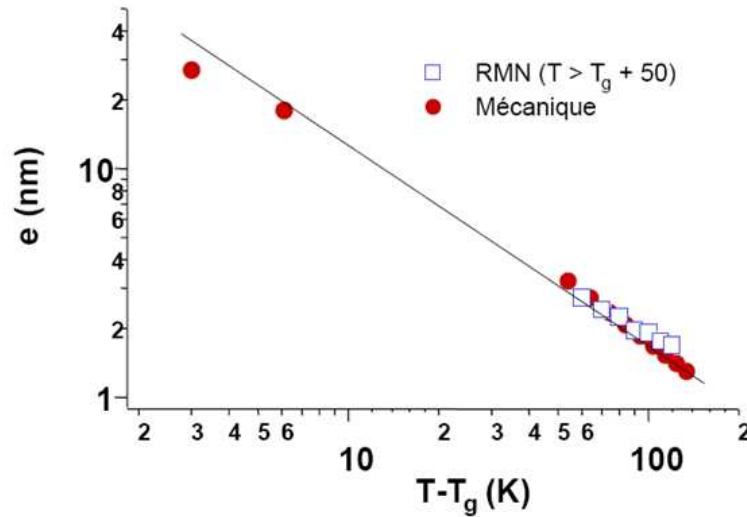


Figure 1.6 – Evolution de l'épaisseur de la couche vitreuse en fonction de la température (Berriot et al. [75]). L'épaisseur de la coquille vitreuse diminue lorsque l'on augmente la température.

Au contraire, Sargsyan et al.⁷⁶ ont étudié la couche de polymère lié par des mesures calorimétriques en DSC sur des systèmes nanocomposites PMMA/ SiO_2 et ont mis en évidence que, lorsque l'interaction entre la charge et le polymère est forte, cette couche reste vitreuse jusqu'à dégradation du polymère et aucun gradient de température de transition vitreuse n'est mesuré. L'épaisseur de la couche, de 2 nm quand les charges sont bien dispersées, ne dépend pas de la température. Dans le cas d'un système plus agrégé, l'épaisseur n'a pu être déterminée correctement.

Par conséquent, les équations décrites précédemment (paragraphe 1.2.2.1) ont été souvent utilisées mais ne rendent pas toujours compte de la complexité des systèmes chargés. En effet, des écarts du module calculé théoriquement avec les données expérimentales ont été observés pour des fractions volumiques en charges élevées et peuvent s'expliquer par le fait que ces modèles ignorent les interactions particule/particule ou la présence de polymère lié autour des charges décrites plus haut.

Une manière simple d'inclure le polymère lié dans ces équations est de remplacer la fraction volumique en charges Φ par une fraction effective $\Phi_{eff} = \Phi \cdot (1 + \delta(\lambda))$ plus élevée prenant en compte le volume de polymère au voisinage des charges ne participant plus à la déformation et augmenter ainsi le taux de charge effectif.

De plus, Mooney⁷⁷ a introduit une divergence décrivant des effets de percolation lorsque

[76] Sargsyan, A. ; Tonoyan, A. ; Davtyan, S. ; Schick, C. *European Polymer Journal* **2007**, 43, 3113–3127

[77] Mooney, M. J. *J. Coll. Sci* **1951**, 6, 162

la fraction volumique Φ approche un seuil Φ_{max} :

$$E = E_0 \exp\left(\frac{2.5\Phi}{1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}}\right) \quad (1.11)$$

Heinrich et al.⁷⁸ ont proposé, pour des élastomères chargés, un modèle plus précis qui dépend de la taille des objets primaires b , de la dimension fractale de l'agrégat d_f , de sa taille moyenne ξ , de la dimension spectrale D et de la fraction volumique Φ . Ils proposent ainsi deux expressions :

Pour $\Phi < \Phi_c$, avant le seuil de percolation :

$$\frac{E}{E_0} - 1 \approx \left(\frac{\xi}{b}\right)^{2\frac{d_f}{D} - 2d_f + 1} \cdot \Phi \quad (1.12)$$

Pour $\Phi > \Phi_c$, après le seuil de percolation :

$$\frac{E}{E_0} - 1 \approx \left(\frac{\xi}{b}\right)^{2\frac{d_f}{D} - d_f} \cdot \Phi^{\frac{2}{3-d_f}} \quad (1.13)$$

Aux faibles fractions volumiques, le renforcement varie linéairement avec la concentration. Aux fortes concentrations, il dépend de la structure de l'agrégat. Ces auteurs ont ensuite supposé que le module des élastomères renforcés par un taux important de charges (pour $\Phi > \Phi_c$) est défini par :

$$E = E_0 \cdot \Phi^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \quad (1.14)$$

avec d_f la dimension fractale de l'agrégat et $d_{f,B}$ la dimension fractale du squelette.

Ils ont également pris en compte la présence d'une couche de polymère immobilisé au voisinage des charges qui affecterait les propriétés élastiques macroscopiques et ont proposé la relation suivante pour le module :

$$E = E_0 \cdot \left(\frac{(d + 2\Delta)^3 - 6d\Delta^2}{d^3} \right)^{\frac{3+d_{f,B}}{3-d_f}} \quad (1.15)$$

avec d le diamètre de la particule primaire et Δ l'épaisseur de la couche de polymère lié.

Ainsi, cette approche prend en compte non seulement la présence d'agrégats mais aussi l'existence d'un chemin percolant lorsque la fraction volumique en charges est supérieure au seuil de percolation.

[78] Heinrich, G. ; Klüppel, M. ; Vilgis, T. A. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 195–203

1.2.2.4 Les modèles micromécaniques

Les **modèles micromécaniques** tentent de se substituer aux approches hydrodynamiques pour décrire plus finement le comportement mécanique réel des nanocomposites. Ils consistent à modéliser le comportement mécanique en définissant un Volume Élémentaire Représentatif (VER) où différentes phases caractéristiques des nanocomposites sont représentées. Cela va consister à créer un assemblage de sphères concentriques constitué d'un noyau (le renfort) entouré d'une couche sphérique (la matrice) le tout placé dans un milieu fictif ayant les mêmes propriétés que le nanocomposite étudié.

La première approche est le modèle autocohérent à 2+1 phases⁷⁹ qui consiste à prendre une inclusion sphérique (phase 1) que l'on enveloppe dans une couche de matrice (phase 2) qui sont ensuite introduits dans un milieu équivalent homogène (MEH) ayant les propriétés mécaniques du nanocomposite (figure 1.7 en haut) . La déformation du MEH soumis à une contrainte uniforme est la moyenne volumique des déformations de chaque phase. Cependant ce modèle sous-estime les valeurs de renforcement au dessus de la température de transition vitreuse⁸⁰ pour des systèmes fortement chargés. L'augmentation de la fraction volumique en charges peut créer un phénomène d'agrégation entraînant la présence de polymère occlus et la formation d'un réseau percolant. Par la suite un modèle à 3+1 phases^{80,81,82} (figure 1.7 en bas) a été introduit pour modéliser la phase de polymère aux propriétés modifiées à la surface de la charge appelée interphase. Les propriétés de cette interphase peuvent évoluer ou non suivant la distance à la surface de la particule.

1.2.2.5 Les modèles rhéologiques

Les modèles rhéologiques sont les modèles les plus simples pour évaluer le renforcement et consistent à utiliser des moyennes pondérées par des fractions respectives des différentes phases. Ils correspondent à des configurations extrêmes des modèles classiques (Maxwell ou Voigt définis précédemment) qui contiennent des paramètres ajustables dont la signification physique est délicate à déterminer. Parmi eux, le modèle de Takayanagi⁸³ est le plus connu et se base sur une association parallèle/série de deux phases (renfort + matrice). Certains modèles vont inclure le concept de percolation comme le modèle de Takayanagi modifié par

[79] Christensen, R. M. ; Lo, K. H. *Journal of the mechanics and physics of solids* **1979**, 27, 315–330

[80] Chabert, E. Ph.D. thesis, INSA de Lyon, 2002

[81] Hervé, E. ; Zaoui, A. *Int. J. Eng. Sci.* **1993**, 31, 1

[82] Marcadon, V. ; Hervé, E. ; Zaoui, A. *Int. J. of solids and structures* **2007**, 44, 8213–8228

[83] Takayanagi, M. ; Vemura, S. ; Minani, S. *J. Polym. Sci. Part C* **1964**, 5, 113

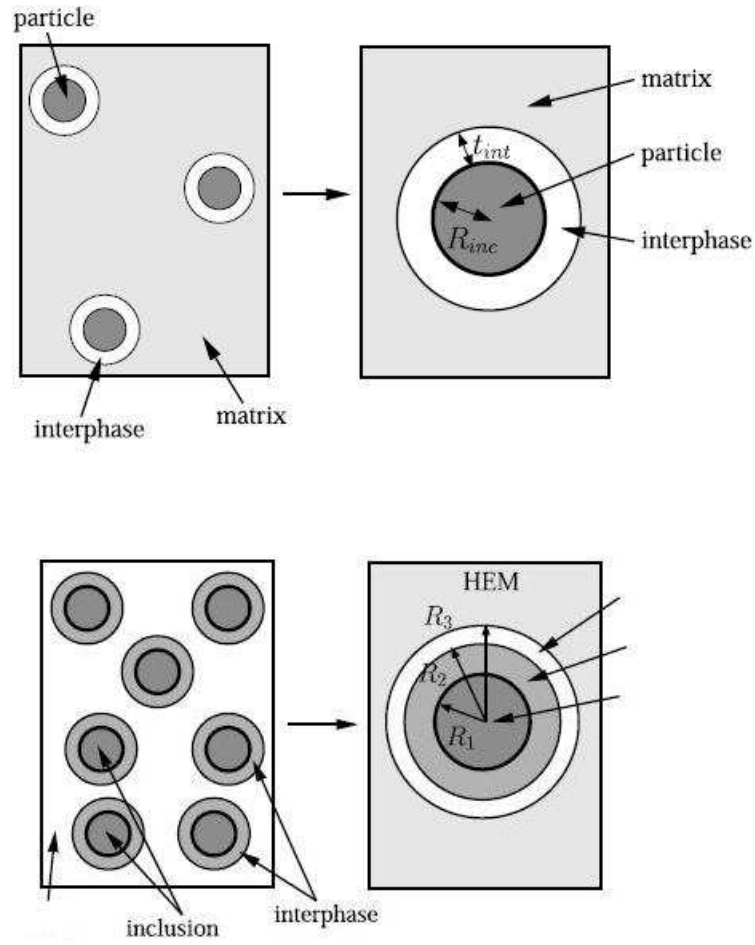


Figure 1.7 – Représentation schématique des modèles à n phases : en haut modèle à 3 phases [79], en bas modèle à 4 phases [81].

Ouali et al.⁸⁴ ou Ji et al.⁸⁵ où les auteurs distinguent deux types de matrices : une non percolante et l'autre percolante (figure 1.8).

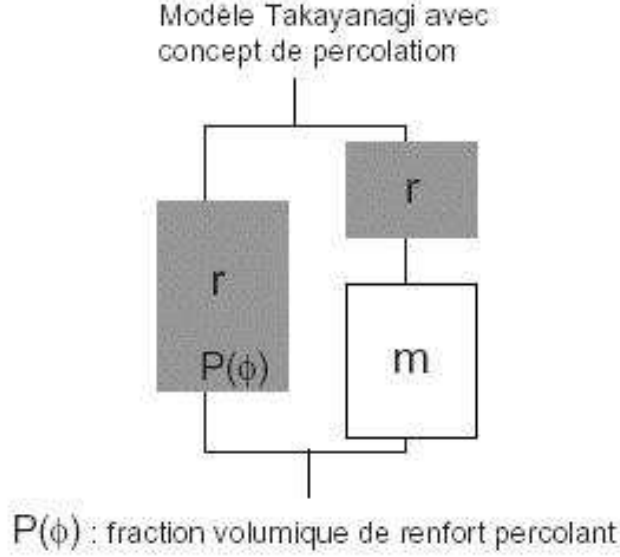


Figure 1.8 – Modèle de Takayanagi incluant le concept de percolation [83, 84].

Dans ce modèle, on peut définir une fraction volumique P de renfort percolant en fonction de la fraction volumique Ψ en charges :

Pour $\Psi < \Psi_c$:

$$P(\Psi) = 0 \quad (1.16)$$

Pour $\Psi > \Psi_c$:

$$P(\Psi) = \left(\frac{\Psi - \Psi_c}{1 - \Psi_c} \right)^b \quad (1.17)$$

où $b=1.8$ et Ψ_c est le seuil de percolation.

Le modèle est constitué d'une phase rigide r correspondant au réseau percolant en parallèle avec une phase souple de la matrice en série avec des renforts non percolants. Ainsi, le module de cisaillement G du composite est défini par :

$$G = \frac{1 - 2P(\Psi) + P(\Psi)G_s G_r + (1 - \Psi)P(\Psi)G_r^2}{(1 - \Psi)G_r + (\Psi - P(\Psi))G_s} \quad (1.18)$$

[84] Ouali, N. ; Cavaillé, J. Y. ; Perez, J. *Plast. Rubber and Composites Proc. Appl.* **1991**, 16, 55

[85] Ji, X. L. ; jing, J. K. ; jiang, W. ; Jiang, B. Z. *Polymer engineering and science* **2002**, 42, 983–993

avec G_r le module de la phase rigide et G_s le module de la phase souple.

1.2.3 Comportements non-linéaires

L'introduction de charges dans une matrice polymère peut entraîner une non-linéarité du comportement mécanique : à une fréquence donnée la valeur du module G' décroît avec la déformation jusqu'à une valeur limite où il se stabilise et le module de perte G'' présente un maximum traduisant une importante dissipation d'énergie, c'est l'**effet Payne**⁸⁶. L'amplitude de l'effet Payne dépend de la fraction volumique en charges, de l'état de dispersion et de la surface spécifique des charges. L'effet Payne est complexe et plusieurs explications sont avancées pour l'interpréter. On parle de mécanismes de désagglomération et de rupture de réseau de charges, de libération de polymère occlus, de phénomènes d'adsorption/désorption à l'interface charge/polymère ou de glissement des chaînes à la surface des charges.

Aux fortes déformations, l'introduction de charges nanométriques entraîne l'augmentation du module d'Young accompagnée d'une chute de la déformation à la rupture. Lors d'une sollicitation de traction, la présence d'agrégats serait défavorable au comportement macroscopique des composites, favorisant l'initiation des endommagements dans les zones de fortes concentrations en particules. Dans ce cas, les agrégats joueraient un rôle de concentration de contraintes augmentant la probabilité de rupture des charges. Ce phénomène expliquerait la chute de ductilité observée macroscopiquement dans ces matériaux. L'augmentation du niveau de contrainte et/ou de déformation dans les zones de fortes concentrations en particules favoriserait alors l'initiation des endommagements, conduisant à la ruine prématurée des composites. Seuls les élastomères chargés présentent une grande capacité d'élongation.

1.3 Structure des charges dans un nanocomposite

Le renforcement dépend de l'arrangement spatial des charges dans la matrice polymère et il est primordial de le caractériser finement.

Les charges non modifiées chimiquement ont tendance à s'agréger entre elles à cause de la présence des groupements silanols à leurs surfaces qui permettent de former des liaisons hydrogènes fortes. Différentes structures sont rencontrées : les particules primaires constituées d'éléments indissociables, les agrégats indéformables constitués d'un petit nombre de particules primaires et les agglomérats fractionnables sous cisaillement formés par associations de ces agrégats. Le niveau d'agglomération des charges dans la matrice dépend du procédé de

[86] Payne, A. R. *J. Appl. Poly. Sci.* **1962**, 6, 368

mise en oeuvre, de la nature et de la fraction volumique en charges. Il est donc nécessaire de caractériser l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère par différentes techniques qui fournissent des informations structurales sur un domaine de taille très grand (du nanomètre à plusieurs microns).

1.3.1 Techniques de caractérisation

Une large gamme de techniques expérimentales permet de sonder des domaines de tailles différents⁸⁷ : des techniques de diffusion du rayonnement pour sonder la structure à l'échelle locale et des techniques de microscopie (en transmission MET ou à force atomique AFM) pour étudier l'organisation structurale à plus grande échelle ou atteindre une caractérisation allant à l'échelle atomique. Nous ne parlerons pas des principes de ces techniques ici car ils seront détaillés dans les annexes de ce manuscrit (voir annexes A pour les techniques de diffusion X ou neutrons et B pour la MET).

Les techniques de diffusion aux petits angles (X et neutrons) sont couramment utilisées. Leurs grands avantages sont la simplicité de mise en place de l'échantillon et elles fournissent des informations moyennées sur une grande surface d'échantillon, sur la taille, la forme, l'orientation des charges et la distance entre elles dans la matrice polymère. Des analyses simples sont déjà riches en information. Des analyses sophistiquées nécessitent l'utilisation de modèles et d'expressions théoriques à comparer aux données expérimentales, et peuvent apporter beaucoup.

Les techniques microscopiques fournissent, quant à elles, une observation directe par des images dans l'espace réel. Une des difficultés est la préparation d'un échantillon très mince, souvent sous vide, sans perturber la structure (le cas le plus simple est le polymère sans solvant à une température inférieure à T_g qui peut être microtomé). Par ailleurs, pour avoir une bonne représentativité de la structure des charges, il faut accumuler beaucoup d'images. Un traitement de ces images doit ensuite être utilisé pour connaître la taille des objets. La microscopie à force atomique (AFM) est également utilisée en *Tapping mode* et permet de sonder la surface de l'échantillon⁸⁸. L'inconvénient de cette technique est qu'elle peut l'endommager et ne pas révéler l'ensemble de la structure en volume mais peut s'appliquer directement à des échantillons macroscopiques y compris sous étirement.

Par conséquent, une bonne caractérisation structurale doit tenir compte de toutes les tailles caractéristiques du système et il convient donc d'utiliser différentes techniques com-

[87] Schaefer, D. W. ; Justice, R. S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8501–8517

[88] Clément, F. ; Lapra, A. ; Bokobza, L. ; Monnerie, L. ; Ménez, P. *Polymer* **2001**, *42*, 6259–6270

plémentaires pour connaître les paramètres nécessaires à la compréhension des propriétés mécaniques des nanocomposites qui sont des systèmes complexes **multi-échelles**.

1.3.2 Evolution de la structure sous déformation

Comme précédemment, plusieurs techniques permettent d'étudier l'évolution de la structure sous déformation : les techniques de diffusion du rayonnement aux petits angles (X^8 et neutrons^[89]), la microscopie électronique^[90] ou l'AFM^[91]. Ces techniques vont permettre de mettre en évidence les modifications de l'organisation des charges et l'anisotropie de l'échantillon sous déformation.

En techniques de diffusion du rayonnement, nous observons une anisotropie induite dans le spectre de diffusion 2D aux petits angles par une déformation uniaxiale de grande amplitude. Les figures 2D obtenues sont anisotropes et leurs analyses peuvent s'avérer complexes. Différentes formes au niveau des figures de diffusion 2D sont rencontrées : l'ellipse, les doubles ailes, le papillon, ou d'autres plus complexes.

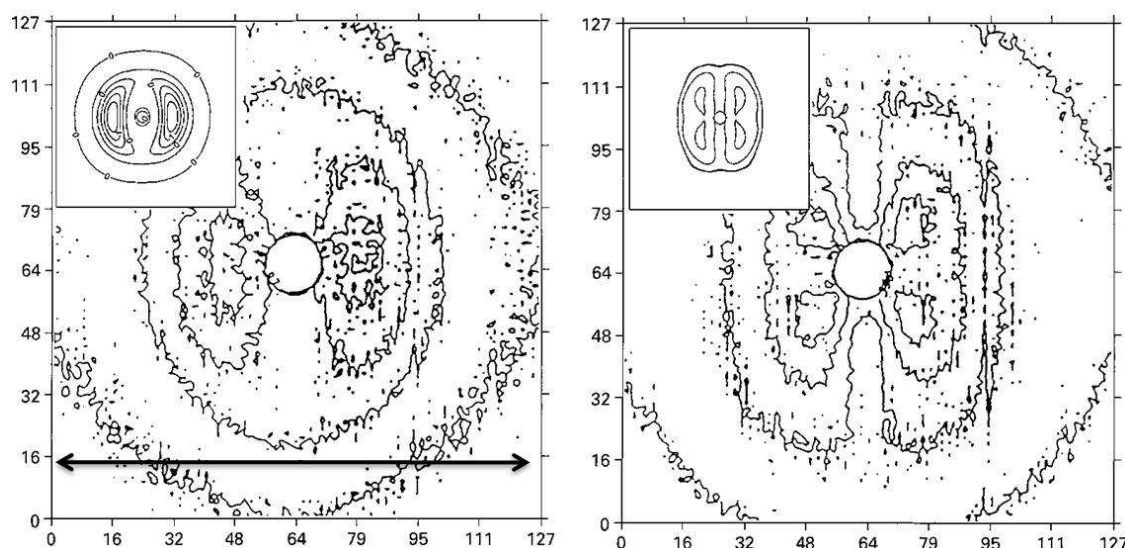


Figure 1.9 – Figures de diffusion 2D obtenues en DNPA pour des nanocomposites silice/latex. A gauche, faibles déformations : $\lambda = 1.24$. A droite fortes déformations : $\lambda = 2.75$, apparition des 4 spots (tiré de Rharbi et al. [46]). Les encarts sont des simulations numériques du déplacement de sphères dures. La flèche indique le sens de l'étirement.

L'interprétation de ces figures 2D est délicate car, dans l'espace réciproque, l'intensité

[89] Finnigan, B. ; Jack, K. ; Campbell, K. ; Halley, P. ; Truss, R. ; Casey, P. ; Cookson, D. ; King, S. ; Martin, D. *Macromolecules* **2007**, *38*, 7386–7396

[90] Handge, U. A. ; Pötschke, P. *Rheol. Acta* **2007**, *46*, 889–898

[91] Le Diagon, Y. ; Mallarino, S. ; Fretigny, C. *Eur. Phys. J E* **2007**, *22*, 77–83

dépend aussi du facteur de forme des charges mais elle permet de comprendre comment les agrégats interagissent entre eux sous déformation. Un regroupement des données dans l'axe de l'étirement, perpendiculairement à celui-ci et éventuellement dans toute direction intermédiaire, donne des spectres 1D dont l'étude permet de connaître la structure des charges à une déformation donnée dans ces directions. Il est important de noter que le facteur de forme $P(q)$ des particules est présent dans ces intensités. Ceci peut compliquer l'interprétation des données. L'idéal est de diviser le signal 2D, ou les signaux 1D plus simplement, par le $P(q)$ ⁹².

L'ellipse provient soit d'objets déformés sans corrélations soit d'objets autant déformés que les distances inter-objets. Dans le cas où l'objet n'est plus aussi déformé que les distances inter-objets alors nous obtenons une figure papillon. Cette figure, observée d'abord dans le cas de petites chaînes dispersées dans un réseau⁹³, puis dans les gels gonflés étirés^{94,95}, a été observée par Rharbi et al.⁴⁶, qui ont étudié par DNPA le déplacement et les réorganisations des particules de silice dans une matrice de latex sous déformation. Ils ont mis en évidence, en fonction du taux d'élongation, une réorganisation affine des charges aux faibles déformations et l'apparition d'un champ de contrainte locale qui permet aux particules de s'éviter et de dissiper plus d'énergie aux plus fortes déformations. Ces processus de cisaillement locaux se traduisent sur les figures 2D par un glissement d'une figure à deux lobes (caractéristique d'un déplacement affine d'objets non déformables) vers une figure avec *quatre spots* (figure 1.9). Ces premières simulations ont été étendues par la suite par Oberdisse et al.⁹⁶. Elles imposent d'abord un déplacement affine des particules, ce qui provoque, dans le sens transverse à l'étirement, des collisions entre particules. Elles imposent alors un glissement local entre ces particules et reproduisent les figures 2D observées.

Les techniques microscopiques, électroniques et de force atomique donnent des images de l'espace réel avec un bon contraste dans le cas de nanoparticules minérales (mais il faut beaucoup d'images pour avoir une bonne statistique). Il a été mis en évidence une forte hétérogénéité du champ des contraintes et une perte d'affinité locale⁹¹ dans des nanocomposites déformés. Sur des grandes distances, l'affinité se conserve mais localement la contrainte géométrique imposée par les charges affecte la déformation de la matrice polymère.

A la figure 1.10, la non affinité est observée : certaines particules s'éloignent les unes des

[92] Jestin, J. ; Cousin, F. ; Dubois, I. ; Ménager, C. ; Schweins, R. ; Oberdisse, J. ; Boué, F. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2533–2540

[93] Mendes, E. ; Oeser, R. ; Hayes, C. ; Boué, F. ; Bastide, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5574

[94] Mendes, E. ; Lindner, P. ; Buzier, M. ; Boué, F. ; Bastide, J. *Physical Review Letters* **1991**, *66*, 1595–1598

[95] Bastide, J. ; Leibler, L. ; Prost, J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1821

[96] Oberdisse, J. ; Rharbi, Y. ; Boué, F. *Computational and theoretical polymer science* **2000**, *10*, 207–217

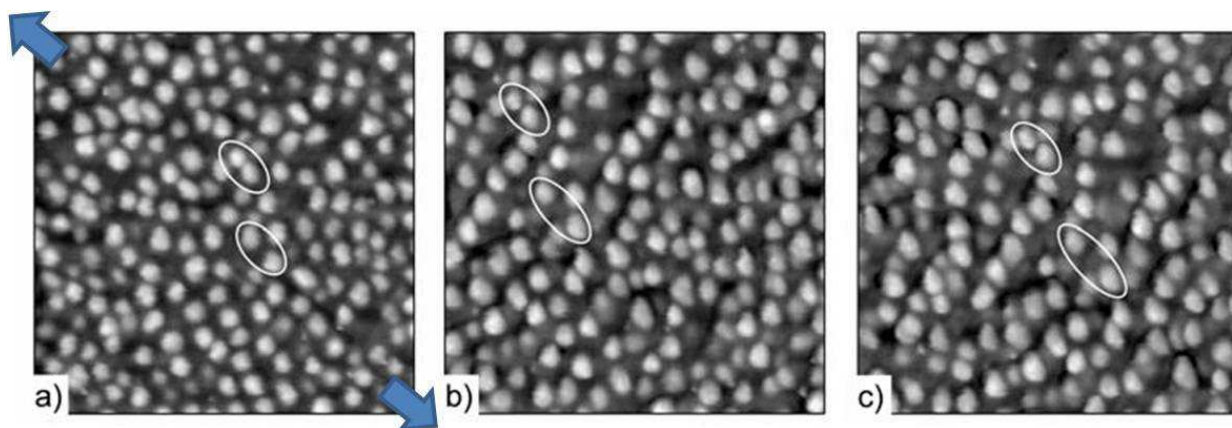


Figure 1.10 – Observation par AFM (Le Diagon et al. [91]) de nanocomposites étirés à différents taux d'élongation : (a) $\lambda = 1$, (b) $\lambda = 1.4$, (c) $\lambda = 1.75$. Les flèches indiquent le sens de l'étirement.

autres sous l'étirement tandis que d'autres ne semblent pas bouger, ceci est expliqué par des interactions radiales entre les charges liées au confinement de la couche de polymère entre les sphères. Des déformations non affines ont déjà été observées dans d'autres systèmes comme les polymères réticulés^{93,97,98}, les gels⁹⁴, les films de latex humides⁹⁹, les élastomères chargés⁸ ou des systèmes copolymères¹⁰⁰.

Yatsuyanagi et al.¹⁰¹ ont mis en évidence par des observations en microscopie électronique en transmission la rupture du réseau secondaire (les agglomérats) durant la déformation libérant le polymère occlus, ce qui peut expliquer la diminution du module aux fortes déformations.

1.4 Conformation des chaînes dans un nanocomposite

1.4.1 A l'état non étiré

La présence de charges dans une matrice polymère peut modifier les propriétés des chaînes. Ces effets sont peu décrits dans la littérature, car peu d'expériences ont été menées mais quelques simulations à l'échelle moléculaire permettent d'étudier l'influence de nanoparticules sur les propriétés du polymère.

Expérimentalement, quelques travaux ont été effectués pour étudier l'influence des charges

[97] Bastide, J. ; Herz, J. ; Boué, F. *J. Physique* **1985**, 47, 1967–1979

[98] Boué, F. ; Bastide, J. ; Buzier, M. ; Lapp, A. ; Collette, C. ; Herz, J. *Prog. Coll. Pol. Sci.* **1987**, 75, 152

[99] Rharbi, Y. ; Boué, F. ; Joanicot, M. ; Cabane, B. *Macromolecules* **1996**, 29, 4346–4359

[100] Rharbi, Y. Ph.D. thesis, Université Paris XI Orsay, 1995

[101] Yatsuyanagi, F. ; Suzuki, N. ; Ito, M. ; Kaidou, H. *Polymer* **2001**, 42, 9523–9529

sur la **conformation des chaînes** et plus précisément sur leur rayon de giration. La mesure directe du rayon de giration est délicate en présence de charge mais peut être accessible par diffusion des neutrons aux petits angles. Par substitution isotopique de l'hydrogène par du deutérium il est possible de marquer des chaînes polymères de telle manière que le signal des charges soit éteint et ne contribue plus à l'intensité diffusée (voir chapitre 4). Tuteja et al.¹⁰² ont constaté un gonflement de la chaîne lorsque son rayon de giration est supérieure au rayon des charges. D'autres, comme Nakatani et al.¹⁰³, observent soit une augmentation soit une diminution du rayon suivant la fraction volumique en charges. Enfin certains auteurs¹⁰⁴ n'observent aucune modification de la dimension des chaînes mais mettent en évidence une corrélation inter-chaînes induites par les charges.

Dans le même temps, des simulations numériques^{105,106,107} de la conformation des chaînes et des effets sur le renforcement mécanique produisent aussi des résultats différents suivant la nature des systèmes étudiés, la qualité de la dispersion et la masse molaire des chaînes. La disparité de ces résultats fait qu'on ne peut rien conclure quant à l'influence réelle des charges sur la conformation des chaînes dans les nanocomposites à l'heure actuelle.

D'autres simulations, concernant non pas le renforcement mais l'échelle locale moléculaire des systèmes nanocomposites, ont permis d'étudier directement l'influence des charges sur certaines propriétés structurales et dynamiques du polymère. Vacatello^{108,109} a étudié des systèmes modèles de nanoparticules dans une matrice de chaînes courtes en faisant varier la taille des particules et la fraction volumique. Pour une taille de particules voisine de celle des chaînes, il a été mis en évidence que les chaînes polymères forment autour des charges une couronne dense d'une épaisseur double de la taille des chaînes. La dynamique de ce polymère lié est ralentie et l'effet est plus marqué lorsque l'on diminue la taille des particules. La conformation globale et locale de la chaîne est affectée par les particules et sa taille caractéristique est réduite par rapport au polymère non chargé. Starr et al.¹¹⁰ se sont focalisés sur les changements dynamiques dûs aux nanoparticules en étudiant les variations de température de transition vitreuse T_g suivant la nature des interactions polymère/particule.

[102] Tuteja, A. ; Duxbury, P. M. ; Mackay, M. E. *Physical review letters* **2008**, 100, 077801

[103] Nakatani, A. I. ; Chen, W. ; Schmidt, R. G. ; Gordon, G. V. ; Han, C. C. *Polymer* **2001**, 42, 3713–3722

[104] Sen, S. ; Xie, Y. ; Kumar, S. K. ; Yang, H. ; Bansal, A. ; Ho, D. L. ; Hall, L. ; Hooper, J. B. ; S., S. K. *Physical review letters* **2007**, 98, 128302

[105] Sarvestani, A. S. *European Polymer Journal* **2008**, 44, 263–269

[106] Mark, J. E. ; Abou-Hussein, R. ; Sen, T. Z. ; Kloczkowski, A. *Polymer* **2005**, 46, 8894–8904

[107] Allegra, G. ; Raos, G. ; Vacatello, M. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 683–731

[108] Vacatello, M. *Macromolecules* **2001**, 34, 1946–1952

[109] Vacatello, M. *Macromolecules* **2002**, 35, 8191–8193

[110] Starr, F. W. ; Schroder, T. B. ; Glotzer, S. C. *Macromolecules* **2002**, 35, 4481–4492

Leur simulation porte sur une nanoparticule de 10 nm de diamètre entourée de polymère. Lorsque l'interaction est forte, la relaxation des chaînes au voisinage de la charge est ralentie et la T_g augmente. Au contraire, lorsque l'interaction est faible, la T_g est décalée vers les plus basses températures. Brown et al.¹¹¹ mettent en évidence une structuration des chaînes polymère à la surface de la nanoparticule et ont également observé une diminution du module au voisinage de la charge en comparaison du module en *bulk*. Les résultats de ces simulations doivent être confrontés aux mesures expérimentales, plus délicates, qui restent à obtenir.

1.4.2 Evolution de la conformation des chaînes sous déformation

La conformation des chaînes étirées en présence de charges est un point également peu abordé dans la littérature à cause de limitations expérimentales et de la complexité des systèmes d'étude. Cependant la combinaison des techniques de diffusion aux petits angles X et neutrons permet d'étudier à la fois l'évolution de la structure des charges sous déformation mais également la conformation des chaînes. Wertermann et al.¹¹² ont étudié la conformation de chaînes étirées dans des systèmes polymères triblocks PI-PS-PI (jouant le rôle de charge) dans du PI avec des mesures DNPA dans des conditions de contraste neutronique tel que le signal des charges ne contribue plus à l'intensité mesurée. Ils ont mis en évidence une non affinité de la déformation des chaînes avec, dans le même temps, une déformation affine des charges. Ces inhomogénéités de déformation dépendent de la distance à la charge et de la nature des interactions entre les charges et le polymère.

Botti et al.¹¹³ ont étudié la déformation des charges et des chaînes en combinant des mesures DXPA et DNPA dans des conditions de matching imparfaites (ils considèrent que le signal des charges ne peut pas être éteint parfaitement). Ils ont mesuré le signal des charges et ont pu extraire le signal d'une chaîne et mettre en évidence la rupture du réseau de charges et mettent en doute les inhomogénéités de déformation. Des expériences de RMN du deutérium¹¹⁴ aboutissent également à la même conclusion : la déformation macroscopique n'affecte pas les chaînes proches de la surface des charges.

De manière différente, Lapra et al.¹¹⁵ ont étudié l'orientation des chaînes après une forte déformation en utilisant des techniques de biréfringence. Ils ont pu montrer l'existence d'une orientation moléculaire induite par la traction où les chaînes courtes fortement étirées ne

[111] Brown, D. ; Mélé, P. ; Marceau, S. ; Albérola, N. D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1395–1406

[112] Westermann, S. ; Kreitschmann, M. ; Pyckhout-Hintzen, W. ; Richter, D. ; Straube, E. ; Farago, B. ; Goerigk, G. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5793–5802

[113] Botti, A. ; Pyckout-Hintzen, W. ; Richter, D. ; Urban, V. ; Straube, E. *J. Chem. Phys* **2006**, *124*, 174908

[114] Ekanayake, P. ; Menge, H. ; Schneider, H. ; Ries, M. E. ; Brereton, M. G. ; Klein, P. G. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1807–1812

[115] Lapra, A. ; Clément, E. ; Bokobza, L. ; Monnerie, L. *Rubber Chemistry and technology* **2003**, *76*, 60–81

répondent plus à la statistique gaussienne. De plus, à orientation égale, la contrainte est plus forte dans un système chargé que dans la matrice seule. Ils ont également montré que le champ de déformation est très hétérogène et qu'il dépend de la concentration locale en charge et que localement les chaînes sont très déformées lorsque la distance inter-agrégat est très courte.

1.5 Cadre de l'étude

De cette revue bibliographique il ressort que les systèmes nanocomposites sont énormément étudiés mais qu'il est difficile d'établir des relations simples entre les paramètres structuraux et les propriétés mécaniques. En effet, nous avons pu observer que le renforcement mécanique dépendait :

- de la nature, de la forme et de la fraction volumique de la charge et de la mise en oeuvre des nanocomposites.
- de l'arrangement spatial des charges dans la matrice polymère : phénomène d'aggrégation et formation d'un réseau percolant. L'état d'aggrégation oblige à caractériser la structure sur plusieurs échelles de taille afin d'interpréter proprement les évolutions macroscopiques.
- des interactions charge/charge et polymère/charge qui conditionnent le comportement mécanique général du nanocomposite.
- du rôle joué par l'interphase, mis en évidence par différentes techniques. Du fait de la taille nanométrique des charges, la surface développée avec le polymère est très importante et les effets interfaciaux sont marqués et jouent un rôle prédominant sur le renforcement.

De plus, nous avons pu constater qu'il existe de nombreux modèles qui décrivent plus ou moins finement le comportement mécanique des nanocomposites et qu'il est nécessaire de coupler la structure des charges dans la matrice avec les modifications de la dynamique du polymère au voisinage des charges.

Par conséquent, nous avons choisi, dans notre étude, des nanocomposites modèles constitués de particules de silice dispersées dans un polymère amorphe et de privilégier :

- la **synthèse**, simple et reproductible
- la **caractérisation structurale** des charges dans la matrice en combinant des techniques de diffusion du rayonnement (X et neutrons) avec des techniques de microscopie électronique afin de couvrir le domaine de taille le plus large possible (chapitre 2)
- l'**étude du comportement mécanique** sur une large gamme de déformation : **aux faibles déformations** par analyse mécanique dynamique et rhéologie plan/plan et

aux plus fortes déformations par traction uniaxiale (chapitre 3). La connaissance de la structure nous permettra de la relier aux propriétés mécaniques mesurées

- la **conformation des chaînes** polymères en présence de charges pour mettre en évidence d'éventuelles modifications du comportement du polymère (chapitre 4)

Enfin, une étude complète de la **structure et de la conformation sous déformation** a été menée afin de comprendre leur évolution et connaître la distribution des contraintes et des déformations dans les nanocomposites étirés et ainsi mieux comprendre les mécanismes du renforcement (chapitre 5).

Nous tenterons de corréler l'ensemble des résultats et de les confronter avec les **différents modèles de renforcement proposés pour comprendre le renforcement mécanique de nos nanocomposites** (chapitre 6).

CHAPITRE II

Chapitre 2

Structuration des charges dans les nanocomposites

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de l'étude structurale des nanocomposites. Nous avons déterminé la manière dont s'organisent spatialement les charges dans la matrice polymère en fonction de la concentration, du type de charges et de la nature de la matrice. La combinaison de deux techniques : la diffusion aux petits angles (X et neutrons) et la microscopie électronique en transmission ont permis de caractériser finement cette organisation spatiale sur une grande échelle d'observation et de mettre en évidence une modification de la structure locale en fonction de la fraction volumique en charges.

2.1 Introduction

Un des paramètres clés dans le renforcement mécanique est la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère¹¹⁶. Différents comportements mécaniques sont obtenus en fonction de la structuration locale des charges : réseau percolant, agrégats non connectés de différentes dimensions fractales ou plus gros agglomérats^{78,117}. Il a été observé sur des nanocomposites silice/latex que l'état d'agrégation des particules primaires modulait le renforcement : plus le nombre d'agrégation est grand plus le renforcement est élevé^{118,45}. Cependant, la présence de gros agglomérats a des effets dramatiques sur les propriétés finales du

[116] Wang, M. Z. *Rubber chem. Technol.* **1998**, 71, 520–589

[78] Heinrich, G. ; Klüppel, M. ; Vilgis, T. A. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 195–203

[117] Nielsen, L. E. ; Landel, R. F. *Mechanical properties of polymers and composites* ; 2nd ed. Dekker, New York, 1994

[118] Oberdisse, J. ; Demé, B. *Macromolecules* **2002**, 35, 4397

[45] Oberdisse, J. ; El Harrak, A. ; Carrot, G. ; Jestin, J. ; Boué, F. *Polymer* **2005**, 46, 6695–6705

matériau (fractures, grande fragilité), donc il semble nécessaire d’avoir une dispersion homogène des charges dans la matrice pour obtenir des propriétés mécaniques uniformes à l’échelle mésoscopique. Par conséquent, un compromis dans l’état de dispersion doit être trouvé afin d’atteindre les propriétés mécaniques optimales. Cet état de dispersion est intimement lié à la nature de l’interaction entre la charge et le polymère et donc à la chimie de surface des particules^{15,16,17}. Il est délicat expérimentalement de séparer ces deux contributions et d’étudier leurs influences respectives sur les propriétés mécaniques.

Nous avons préparé des systèmes nanocomposites modèles en mélangeant des particules de silice sans modifications de surface à un polymère amorphe et étudié précisément, sur plusieurs échelles de taille (du nanomètre à plusieurs microns), la dispersion des charges par des techniques de diffusion du rayonnement et de microscopie électronique. Notre objectif est d’obtenir des systèmes modèles dont la dispersion est parfaitement caractérisée afin de discriminer à l’échelle nanométrique les différentes contributions sur le renforcement.

2.2 Présentation des différents systèmes

Les nanocomposites modèles synthétisés pour cette étude sont des systèmes constitués de particules de silice dispersées dans un polymère amorphe (Polystyrène (PS) ou Polyméthylméthacrylate (PMMA)). Dans un premier temps nous présenterons les différentes silices puis les deux types de polymères amorphes et enfin notre méthode de préparation.

2.2.1 Les différentes silices utilisées

2.2.1.1 Présentation.

Trois types de silices commerciales ont été utilisés : les **silices Nissan** provenant de chez Nissan Chemical et dispersées dans un solvant organique le diméthylacétamide (DMAc), et les **silices Ludox (TM-40 et LS)** initialement dispersées dans l’eau et transférées dans le DMAc.

Cette étape de transfert n’est effectuée que pour pouvoir disperser ces silices dans les matrices polymères. Le transfert s’effectue de l’eau au DMAc, le solvant organique utilisé dans notre étude. Pour cela, la solution initiale est diluée d’un facteur 10 dans l’eau et du DMAc est ajouté en même proportion (l’eau et le DMAc sont miscibles). L’ensemble est

[15] Berriot, J. ; Montes, H. ; Martin, F. ; Mauger, M. ; Pyckhout-Hintzen, W. ; Meier, G. ; Frielinghaus, H. *Polymer* **2003**, *44*, 4909–4919

[16] Carrot, G. ; El Harrak, A. ; Oberdisse, J. ; Jestin, J. ; Boué, F. *Soft Matter* **2006**, *2*, 1043

[17] Inoubli, R. ; Dagréou, S. ; Lapp, A. ; Billon, L. ; Peyrelasse, J. *Langmuir* **2006**, *22*, 6683–6689

ensuite chauffé à 110°C pendant 6 heures. L'eau s'évapore et au final nous obtenons une solution de billes Ludox dispersées dans du DMAc, cette dispersion est stable visuellement. Le mélange de la solution de silice dans le DMAc avec une solution de polymère permet de vérifier la présence d'eau résiduelle : une présence d'eau trop importante précipite le polymère. Ce simple test permet de s'assurer du bon transfert de l'eau dans le DMAc. La stabilité des particules a été ensuite vérifiée par DXPA (voir au paragraphe 2.2.1.2).

Notre choix s'est porté sur les silices Nissan car elles ont été précédemment étudiées^{119,120}, ce qui en fait un point de départ intéressant. Pour étudier les effets de taille et de polydispersité nous avons sélectionné les silices Ludox, de tailles différentes, également couramment utilisées dans la littérature⁵⁶.

2.2.1.2 Caractérisation.

Les solutions de particules de silice ont été caractérisées par Diffusion des rayons X aux Petits Angles (DXPA). Nous avons mesuré les différentes silices dans le DMAc (spectres en rouge) ou dans l'eau (en bleu) avant le transfert. La taille et la polydispersité de ces silices ont été déterminées en utilisant un modèle de sphère dure convolué avec une fonction de polydispersité log-normale. L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$I(q) \propto \frac{N}{V} \cdot \int_0^\infty P(q, R) R^3 \cdot p(R, R_0, \sigma) dR \quad (2.1)$$

Avec N le nombre de particules diffusantes et V le volume de l'objet diffusant,

$$P(q, R) = P_{sphere}(q, R) = \frac{9}{q^6} \cdot \left(\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{R^3} \right)^2$$

le facteur de forme d'une sphère pleine (où R est le rayon d'une sphère) et

$$p(R, R_0, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} R \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(R/R_0))^2}{2\sigma^2}\right)$$

est la fonction log-normale qui rend compte de la polydispersité du système (où R_0 est le rayon moyen et σ la variance).

Aux grandes valeurs de q, la pente de l'intensité diffusée nous renseigne sur la nature de l'interface entre les particules de silice et le solvant (interface nette ou rugueuse). Dans

[119] El-Harrak, A. Ph.D. thesis, Université Paris Sud-Orsay, 2005

[120] Poncet-Legrand, C.; Bordes, B.; Lafuma, F. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 114–121

[56] Marceau, S. Ph.D. thesis, Université de Savoie, 2003

cette gamme de q la section efficace de diffusion d'une interface nette est définie par la loi de Porod :

$$\frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2\pi}{q^4} \cdot \Delta\rho^2 \cdot S_v \cdot \Phi \quad (2.2)$$

où V est le volume total, S_v est l'aire spécifique (surface par unité de volume) des interfaces entre les deux milieux, $\Delta\rho^2$ est le terme de contraste et Φ est la fraction volumique en objets diffusants.

Par la suite, la surface spécifique S_{spe} (m^2/g) des particules est définie par la relation :

$$S_{spe} = \frac{S_v/V}{d} = \frac{Iq^4}{2\pi \cdot \Phi \cdot (\Delta\rho)^2} \quad (2.3)$$

Iq^4 est obtenu par lecture graphique à grand q sur une représentation $Iq^4=f(q)$, Φ est la fraction volumique en silice et d est la densité de la silice (2.2 g/cm^3).

Les silices Nissan. Les silices Nissan ont également été caractérisées (taille, traitement de surface...) au cours de la thèse d'Abdeslam El-Harrak¹¹⁹. Ce sont des silices dont la surface est recouverte de groupements silanols (5 fonctions silanols par nm^2). Leur surface spécifique est élevée et d'environ $190 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et leur rayon moyen, annoncé par le fabricant, est d'environ 50Å ¹²¹.

La mesure DXPA nous permet d'affiner cette taille. Notre modélisation par un modèle de sphères dures polydisperses nous donne un rayon de 59Å avec une polydispersité de $\sigma = 0.34$, ce qui donne un rayon moyen effectif de 70Å (ce rayon est défini par la relation suivante : $R_{moyen}^3 = R_0^3 \cdot \exp(4.5 \cdot \sigma^2)$).

En divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme modélisé, nous obtenons un facteur de structure $S(q)$ répulsif (à droite sur la figure 2.1). La position du premier maximum ($q_{max}=0.0056\text{Å}^{-1}$) nous permet de déterminer un nombre d'agrégation par la relation⁴⁵ :

$$N_{agg} = \left(\frac{2\pi}{q_{max}}\right)^3 \cdot \frac{\Phi_{si}}{V_{si}} \quad (2.4)$$

où Φ_{si} est la fraction volumique en particule de silice, V_{si} le volume d'une bille primaire de 50Å et q_{max} la position du pic.

Nous obtenons un nombre d'agrégation de 2.7. Ainsi les particules primaires de 50Å de rayon s'agrègent très légèrement pour former de petits agrégats indéformables que nous considéreront dans notre étude comme nos objets primaires (comme illustré par le schéma

[121] <http://www.nissanchem-usa.com/organosilicasol.php>

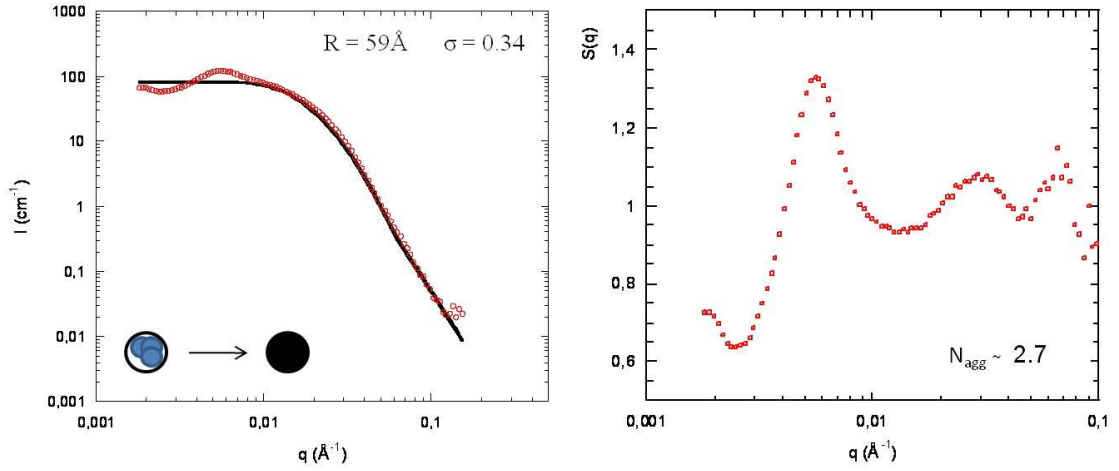


Figure 2.1 – A gauche : intensité diffusée d’une solution de particules Nissan à 0.1%v/v dans du DMAc. Le trait plein noir correspond à la meilleure modélisation ($R=59\text{Å}$ et $\sigma = 0.34$). A droite est représenté le facteur de structure ($S(q)=I(q)/P(q)$) qui nous permet de déterminer le nombre d’aggrégation par la position du premier maximum (*SWING-SOLEIL*).

dans la figure 2.1). Enfin, le traitement du spectre par la loi de Porod donne une surface spécifique d’environ $182\text{ m}^2/g$.

Les silices Ludox TM-40 et LS. Ces silices, non fonctionnalisées, sont en suspension dans l’eau à pH basique 9,1 et stabilisées par des ions ammonium et elles ont une surface spécifique, annoncée par le fabricant, d’environ $135\text{ m}^2.g^{-1}$ pour les TM-40 et de $215\text{ m}^2.g^{-1}$ pour les LS¹²².

La figure 2.2 présente les spectres DXPA des deux types de silices Ludox (les TM-40 en haut et les LS en bas) avant le transfert (spectres en **bleu**) et après le transfert dans le DMAc (spectres en **rouge**).

Les silices Ludox restent stables lors du transfert de l’eau au DMAc : les spectres avant et après transfert sont similaires et ne présentent pas de remontée aux petites valeurs de q caractéristique d’une agrégation. La modélisation nous donne un rayon de 138Å pour les TM40 avec une polydispersité de $\sigma = 0.15$ et 74Å pour les LS avec une polydispersité de $\sigma = 0.16$. L’important ici est que le transfert ne modifie pas la stabilité des particules. Une légère augmentation de la polydispersité apparaît pour les TM-40 et un pic à plus petit q pour

[122] <http://www.sigmaaldrich.com>

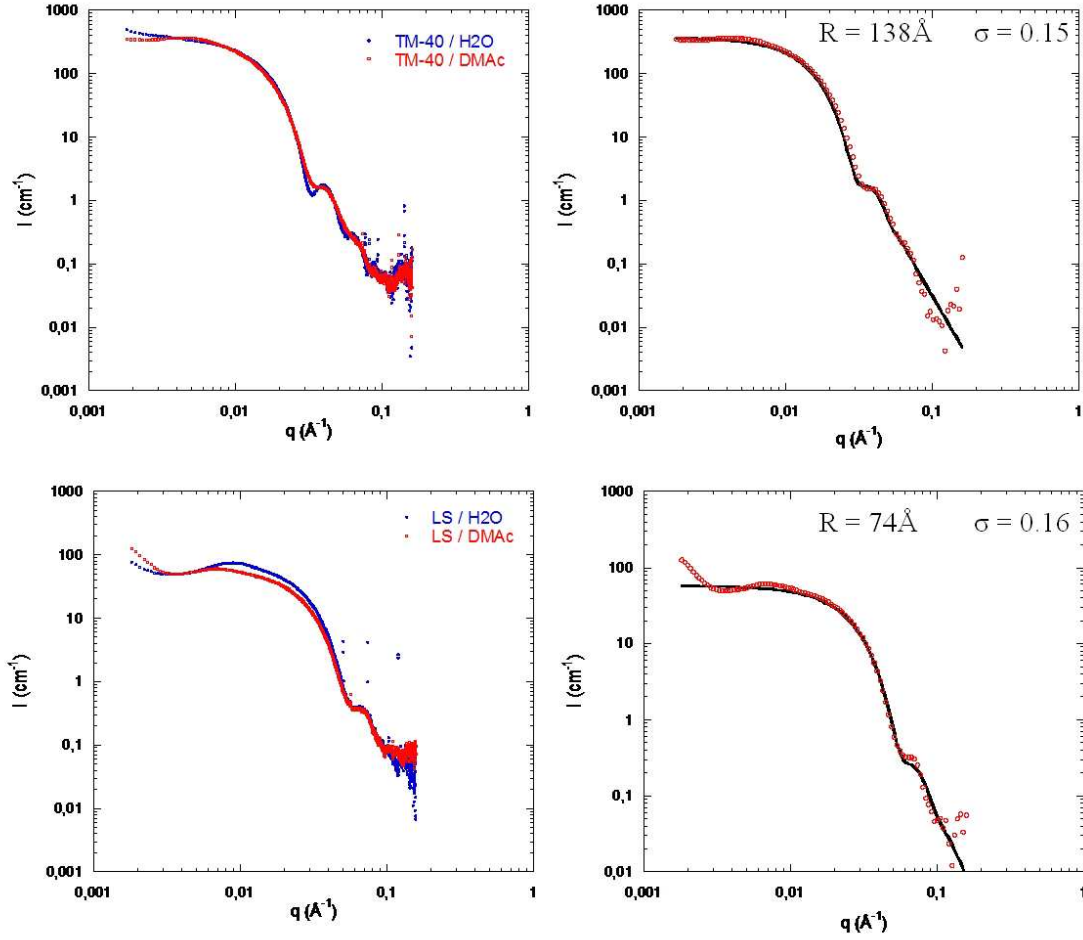


Figure 2.2 – Spectres DXPA des silices Ludox : en haut les **TM-40** à 0.1%v/v, en bas les **LS** à 0.5%v/v. En **bleu**, dans l'eau. En **rouge**, après le transfert dans le DMAc . La modélisation par un modèle de sphères dures polydisperses est présentée à droite en trait plein noir. TM-40 : $R=138\text{\AA}$, $\sigma = 0.15$. LS : $R=74\text{\AA}$, $\sigma = 0.16$, (*SWING-SOLEIL*).

les LS signe d'une faible agrégation ($N_{agg} = 2$). De plus les surfaces spécifiques déterminées par la loi de Porod donnent $89 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les TM-40 et $202 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les LS.

Résumé. Le tableau 2.1 récapitule les tailles caractéristiques de chaque type de particules et la figure 2.3 présente les distributions log-normales en taille des différentes particules.

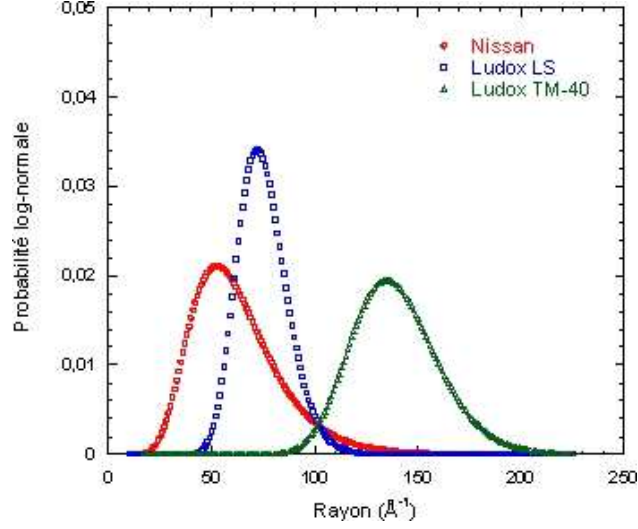


Figure 2.3 – Courbes de polydispersité log-normale des particules Nissan, Ludox LS et Ludox TM-40.

	$R(\text{\AA})$	σ	q_{max}	N_{agg}
Nissan	59	0.34	0.0056	2.7
LS / eau	74	0.16	0.0088	1
LS / DMAc	74	0.16	0.0068	2.3
TM-40 / eau	138	0.12	-	-
TM-40 / DMAc	138	0.15	-	-

Table 2.1 – Tableau récapitulatif des différents paramètres pour chaque type de particule : le rayon R , la polydispersité σ , la position du pic q_{max} et le nombre d'agrégation N_{agg} .

De même, le tableau 2.2 résume les surfaces spécifiques calculées à l'aide de la loi de Porod, les surfaces spécifiques en considérant les particules primaires parfaitement dispersées et enfin celles annoncées par le fabricant.

	$S_{spe} \text{ Porod}$	$S_{spe} = 6/(2\Phi.R) \text{ théorique}$	$S_{spe} \text{ fabricant}$
Nissan	182	273	190
TM-40	89	97	135
LS	202	195	215

Table 2.2 – Surfaces spécifiques : calculées par la loi de Porod, calculées en considérant les particules primaires parfaitement dispersées, et fournies par le fabricant.

Ces valeurs permettent de montrer que les particules Nissan s'agrègent légèrement (S_{spe} Porod $< S_{spe}$ théorique). Pour les TM-40, la valeur déterminée expérimentalement est très proche de la valeur théorique, et les LS présentent une surface spécifique légèrement supérieure à la valeur théorique (ce qui peut s'expliquer par les barres d'erreurs sur le calcul de Porod : environ 10%).

Nous nous sommes principalement focalisés sur les silices Nissan tout en présentant les résultats obtenus sur les Ludox pour l'étude des effets de taille et de polydispersité.

2.2.2 Les matrices PS et PMMA

2.2.2.1 Présentation

Les polymères jouant le rôle de matrice sont du polystyrène (PS) et du polyméthylméthacrylate (PMMA). Ce sont des polymères thermoplastiques transparents de hautes températures de transition vitreuse T_g couramment utilisés pour synthétiser des nanocomposites en recherche fondamentale ou dans l'industrie car ils sont facilement transformables. Ils sont synthétisés par polymérisation soit du styrène soit du méthacrylate de méthyle et leur formule chimique est rappelée en figure 2.4.

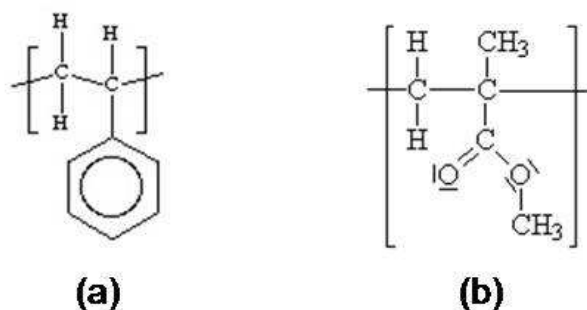


Figure 2.4 – Formule chimique du (a) Polystyrène (PS) et du (b) Polyméthylméthacrylate (PMMA).

Ces deux polymères sont commercialisés sous forme de granules pour le PS et de poudres pour le PMMA. Nous avons choisi des masses molaires élevées (280 000 g.mol⁻¹ pour le PS et 350 000 g.mol⁻¹ pour le PMMA) pour faciliter la filmification.

Ces deux polymères auront des interactions différentes avec la surface des particules de silice : le PS aura une interaction faible avec la silice (via le cycle benzénique) tandis que le PMMA pourra interagir par liaisons hydrogènes fortes entre la fonction ester et les groupements silanols de surface.

2.2.2.2 Caractérisation

Mesures DXPA et DNPA. La figure 2.5 présente les spectres DNPA et DXPA des matrices polymères. Les spectres de diffusion aux petits angles de ces matrices se caractérisent par un plateau à grand q de faible intensité plus ou moins marqué suivi, à petit q , d'une forte remontée en q^{-3} . Nous avons attribué cette forte remontée à la présence de micro-cracks et de *crazes* qui doivent se former lors du refroidissement des échantillons après le passage au four¹²³. Le signal de ces micro-cracks devient important aux petites valeurs de q et va avoir une contribution non négligeable sur le signal de la silice. Nous avons fait le choix dans cette étude de ne pas soustraire ce signal car il est différent d'un échantillon à l'autre et une soustraction hasardeuse risquerait de faire apparaître involontairement un pic. La pente reste en q^{-3} mais le niveau d'intensité est plus élevé lorsque l'on augmente la fraction volumique en charges. Pour le traitement des données, nous avons soustrait le signal de la matrice (c'est à dire $(1-\Phi).I_{matrice}$) mais nous n'avons pas fait de soustraction supplémentaire de *crazes*.

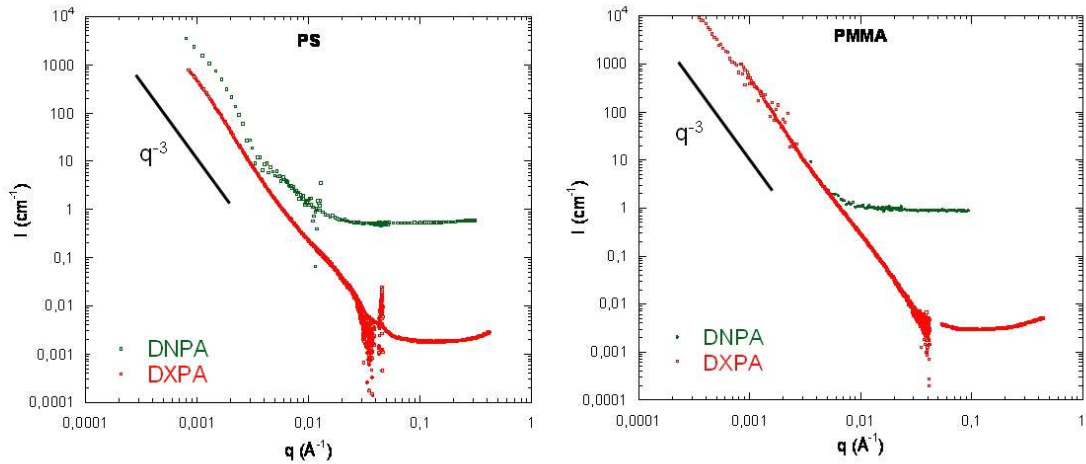


Figure 2.5 – Spectres DNPA et DXPA des matrices polymères. A gauche : PS, à droite : PMMA.

Les spectres DNPA et DXPA sont presque similaires. Aux petites valeurs de q , les deux courbes montrent une forte remontée en q^{-3} . Par contre, aux grandes valeurs de q , les spectres DNPA se distinguent par un plateau lié à la forte diffusion incohérente des hydrogènes présents dans les polymères. Ce plateau est absent sur les mesures DXPA (du à l'absence de diffusion incohérente).

[123] Rottler, J. ; Robbins, M. O. *Physical Review E* **2003**, 68, 011801

Analyse calorimétrique différentielle (DSC) et thermogravimétrie (TGA). Les températures de transition vitreuse T_g des matrices ont été mesurées par calorimétrie différentielle en balayage (DSC). Le principe de la technique est rappelé en annexe D.

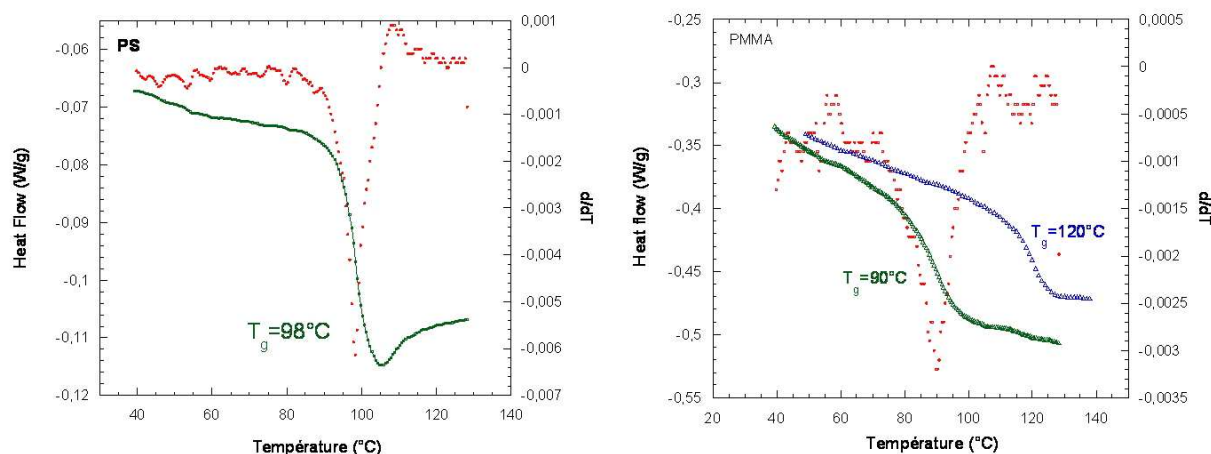


Figure 2.6 – Mesures de la température de transition vitreuse T_g du PS et du PMMA : **poudre** (en bleu), **film** (en vert). La température de transition vitreuse est déterminée par le minimum de la dérivée du flux de chaleur par rapport à la température (en rouge).

La température de transition vitreuse T_g est identifiée comme étant la température à laquelle la dérivée du flux de chaleur par rapport à la température présente un minimum (courbe rouge sur la figure 2.6). Les deux matrices présentent une T_g plus faible que celle des granules initiales (cette différence est de 30°C pour le PMMA). Cela peut être dû au solvant résiduel encore présent après l'étape de séchage. Pour connaître la quantité de solvant après l'étape de filmification, nous avons fait des mesures thermogravimétrie (TGA) qui permettent de connaître la perte de masse en fonction de la température.

Les résultats de ces mesures sont présentés en figure 2.7. L'évaporation du solvant résiduel va se caractériser par une diminution de la perte de masse dans la gamme de température où le solvant s'évapore. Dans le cas du PS (à gauche), un agrandissement sur ce domaine a été effectué et aucune perte de masse n'a été observée : la quantité résiduelle de solvant dans le film est de 0.4%wt. Dans le cas du PMMA, nous avons comparé la mesure TGA du film avec la mesure faite sur la poudre commerciale (à droite). Dans le film, la perte de masse du polymère est moins abrupte que dans la poudre : il reste environ 1%wt de solvant. Ces quantités restent très faibles et identiques lorsque l'on ajoute des charges.

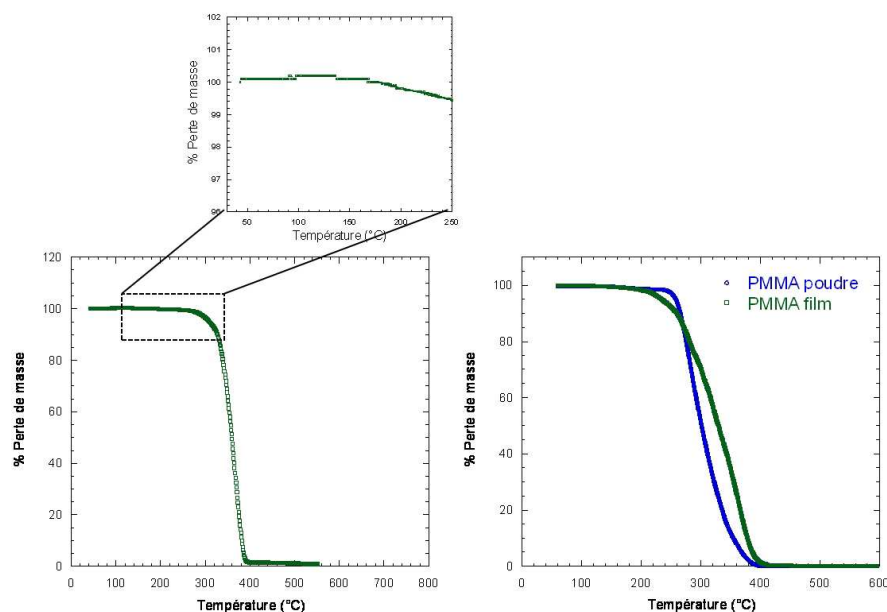


Figure 2.7 – Mesures thermogravimétriques (TGA) des films polymères références : à gauche le PS (avec en encart un agrandissement sur le domaine en température où le DMAc s'évapore), à droite le PMMA **poudre** (en bleu) et le PMMA **film** (en vert).

2.2.3 Conclusion

Trois types de particules de silice de tailles différentes seront mélangés dans deux matrices polymères différentes : nous étudierons donc six systèmes nanocomposites. Pour la suite, ces systèmes seront présentés suivant la nature de la matrice : d'abord, dans une première partie, les nanocomposites à base de PS puis dans une autre partie ceux à base de PMMA.

2.3 Préparation des nanocomposites

L'objectif de notre étude est de synthétiser des systèmes modèles où les particules de silice sont parfaitement dispersées dans la matrice polymère. Nous avons mélangé les particules sans aucuns traitements de surface avec le polymère et cherché à optimiser les conditions de préparation pour minimiser la quantité de solvant résiduel et disperser au mieux les particules.

2.3.1 Préparation

Les silices (Nissan et Ludox) sont initialement dispersées dans un solvant organique (le diméthylacétamide DMAc de $T_{\text{ébullition}}=167^{\circ}\text{C}$). Le PS et le PMMA sont dissous dans le

DMAc à une concentration de 10%v/v. La silice est mélangée à cette solution de polymère pendant deux heures. Ensuite, ce mélange est introduit dans un moule en téflon et placé dans une étuve pour évaporer le solvant. Cette étape n'est pas triviale. En effet, la difficulté principale réside dans le couplage des paramètres temps-température du séchage. Un séchage trop rapide (ou trop chaud) va créer, de manière irréversible, des bulles à la surface des films (indésirables pour l'étude mécanique) et peut dégrader le polymère. Par contre un séchage plus lent (ou trop froid) risque de laisser une quantité trop importante de solvant et aggraver les particules de silice. Un travail important a été mené afin de quantifier la quantité de solvant résiduel et son influence sur la dynamique des chaînes. Nous avons effectué une cinétique de séchage en mesurant la température de transition vitreuse T_g du polystyrène à différents temps de séchage à 115°C (figure 2.8).

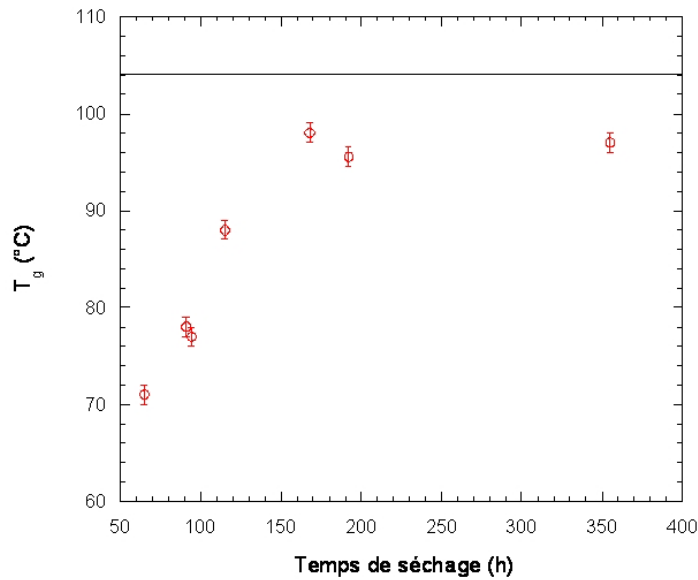


Figure 2.8 – Températures de transition vitreuse T_g en fonction du temps de séchage. La limite de 98°C est atteinte pour 192 heures. La température de séchage est fixée à 115°C. Le trait horizontal noir correspond à la valeur théorique de la T_g pour le PS (104°C).

Il en ressort que nous atteignons une limite en T_g de 98°C au bout d'une semaine. Au final, **le séchage se fait à 130°C pendant 8 jours**. Des mesures en GPC nous ont permis de constater la non dégradation de nos films dans ces conditions.

2.4 Les nanocomposites silice/polystyrène

Les silices se caractérisent selon différentes échelles de taille : de la particule primaire (de quelque nanomètre) aux agrégats de tailles plus importantes. La combinaison des techniques de diffusion du rayonnement (X et neutrons) avec la microscopie électronique en transmission nous donne accès à l'ensemble des tailles caractéristiques de l'arrangement spatial de la silice dans le polymère du nanomètre à plusieurs microns. Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux **nanocomposites silice/polystyrène**. Nous présenterons tout d'abord les courbes obtenues par diffusion aux petits angles puis les clichés obtenus en microscopie électronique en transmission.

2.4.1 Caractérisation locale de la structure des charges par Diffusion aux Petits Angles

L'arrangement spatial des charges dans la matrice PS a été étudié à la fois par diffusion des X et des neutrons aux petits angles (DXPA et DNPA). Les mesures DNPA ont été effectuées sur les spectromètres PAXY, PAXE, PACE du LLB et sur D11 à l'ILL et les mesures DXPA sur ID02 à l'ESRF et sur SWING à SOLEIL. Pour les deux techniques, l'intensité diffusée peut s'écrire sous la forme :

$$I(q) \approx K.P(q).S(q) \quad (2.5)$$

où $P(q)$ et $S(q)$ sont respectivement le facteur de forme et le facteur de structure de l'objet diffusant et K est une constante qui diffère suivant la technique. En DNPA, K dépend de la différence de densité de longueur de diffusion des espèces, de la fraction volumique Φ et du volume V des objets diffusants :

$$K \approx \Phi.\Delta.\rho^2.V \quad (2.6)$$

En DXPA, K est proportionnel à l'intensité du faisceau incident (10 keV) et au facteur de diffusion atomique.

La figure 2.9 présente les spectres de diffusion X (**rouge**) et neutrons (**vert**), après soustraction du signal de la matrice, d'un même échantillon chargé à 30%v/v en silice. Les spectres sont similaires : les pics sont situés aux mêmes valeurs de q . La DXPA présente néanmoins une meilleure résolution qui permet de mieux définir la position du pic et une gamme en q plus large. Pour cette partie, nous avons privilégié l'analyse DXPA et les mesures DNPA seront utilisées pour leurs propriétés de variation de contraste. En effet, cette propriété sera importante pour l'étude de la conformation des chaînes polymères (voir au chapitre 4).

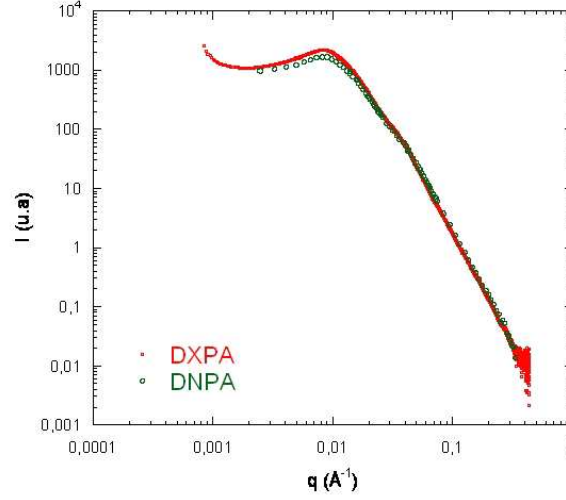


Figure 2.9 – Comparaison des spectres **DNPA** (*PACE-LLB*) et **DXPA** (*ID02-ESRF*) d'un nanocomposite Nissan/PS à 30%v/v.

2.4.1.1 Le système Nissan

L'évolution du signal DXPA des nanocomposites Nissan/PS en fonction de la fraction volumique en silice Φ_{SiO_2} est présenté figure 2.10.

L'intensité diffusée est normalisée par la fraction volumique en silice et soustraite du signal de la matrice non chargée de la manière suivante :

$$I(q)/\Phi_{SiO_2} = I_{nanocomposite}/\Phi_{SiO_2} - ((1 - \Phi_{SiO_2})I_{matrice}/\Phi_{SiO_2})$$

où Φ_{SiO_2} est la fraction volumique en silice et $I_{matrice}$ est l'intensité diffusée par la matrice PS non chargée.

Les spectres de diffusion aux petits angles fournissent beaucoup d'informations sur l'arrangement spatial des particules de silice à l'échelle locale.

Aux grandes valeurs de q , l'ensemble des courbes se superposent parfaitement traduisant la bonne normalisation des spectres par la fraction volumique. La décroissance en q^{-4} est caractéristique d'une interface nette entre la surface des particules et le polymère.

Aux valeurs de q intermédiaires, un épaulement apparaît et sa position semble invariante avec la concentration en silice. La représentation en $Iq^3 = f(q)$ (à droite) met en valeur cet épaulement par un pic à $q=0.04\text{Å}^{-1}$ (flèches noires sur le figure 2.10) qui correspond bien au contact direct des particules primaires au sein de l'agrégat (facteur de structure intra-agrégat). En effet, $2\pi/0.04$ donne une distance de 157Å soit deux rayons ($2 \times 78\text{Å}$, nous avons

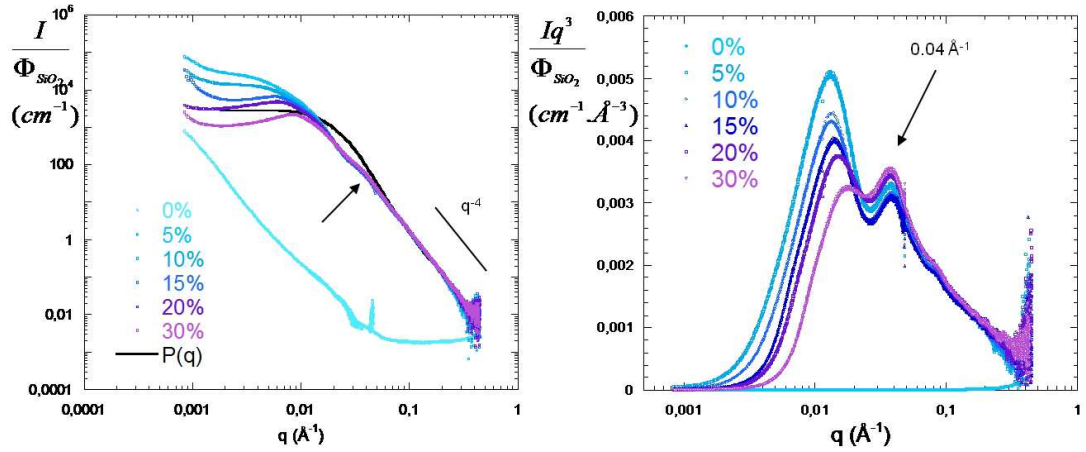


Figure 2.10 – Spectres DXPA des nanocomposites Nissan/PS à 0, 5, 10, 15, 20, et 30%v/v. A gauche, $I/\Phi_{SiO_2}=f(q)$. A droite, représentation $Iq^3/\Phi_{SiO_2}=f(q)$. Le trait plein noir correspond au facteur de forme des billes primaires et la flèche indique la position de l'épaule correspondant au contact des particules primaires (*ID02-ESRF*).

vu au début de ce chapitre que le rayon moyen des particules Nissan était de 70Å .

Aux petites valeurs de q , différents comportements apparaissent suivant la fraction volumique en silice : un plateau aux faibles concentrations (5%v/v) et un pic de corrélation aux plus fortes concentrations (15%, 20% et 30%v/v).

Faible concentration : agrégats non connectés. Pour des faibles concentrations en silice (5%v/v), un plateau se dessine aux petites valeurs de q . Il traduit l'existence d'objets de taille finie. Ces objets résultent de l'agrégation des billes primaires. L'analyse structurale à partir des spectres DXPA peut se faire de plusieurs manières : par simple lecture des courbes d'intensités (une pente nous donne une dimension fractale, un plateau dans le régime de Guinier permet d'avoir une taille globale de l'objet) ou par modélisation dans l'espace réciproque. Une expression couramment utilisée pour modéliser un agrégat est l'équation de Beaucage¹²⁴ qui permet de connaître l'ensemble des paramètres de l'organisation fractale de l'agrégat. Une autre approche est d'utiliser la procédure de Monte-Carlo inverse qui consiste à imposer une géométrie d'agrégat et de confronter les prédictions à l'expérience¹²⁵. Du fait de la difficulté de créer un facteur de structure intra-agrégat, nous avons choisi de modéliser nos objets par une expression simple qui prend en compte la polydispersité de nos billes primaires, la dimension fractale de l'agrégat et le nombre d'agrégation. Ainsi, nous pouvons

[124] Beaucage, G. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 134–146

[125] Oberdisse, J.; Hine, P.; Pyckhout-Hintzen, W. *Soft Matter* **2007**, 3, 476–485

modéliser un facteur de forme d'agrégats par l'équation suivante¹²⁶ :

$$P_{agg}(q) \approx N_{agg} q^{-D_f} \cdot \frac{\int \cdot P(q, R) L(R, \sigma) R^3 dR}{\int R^3 L(R, \sigma) dR} \quad (2.7)$$

où N_{agg} est le nombre d'agrégation, D_f la dimension fractale de l'agrégat, $P(q, R)$ le facteur de forme des billes primaires et $L(R, \sigma)$ est une fonction log-normale de polydispersité.

En faisant l'hypothèse que le facteur de structure inter-agrégats est négligeable ($S(q) = 1$), c'est à dire en considérant que nous sommes en régime dilué où les agrégats n'interagissent pas entre eux, l'intensité diffusée peut s'écrire de la forme suivante :

$$I(q) = \Phi \cdot \Delta \rho^2 \cdot P_{agg}(q) \cdot S_{agg}(q)$$

Avec ϕ la fraction volumique en silice, $\Delta \rho^2$ le terme de contraste, $P_{agg}(q)$ le facteur de forme de l'agrégat et $S_{agg}(q)$ le facteur de structure intra-agrégat (délicat à déterminer dans notre cas).

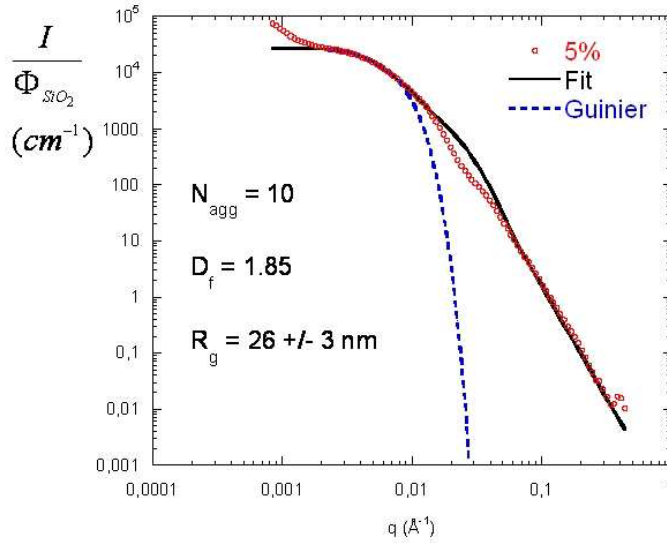


Figure 2.11 – Modélisation du facteur de forme de l'agrégat en régime dilué pour le système **Nissan/PS 5%v/v** : les interactions entre agrégats sont négligées, ainsi le facteur de forme dépend du nombre d'agrégation N_{agg} , de la dimension fractale D_f et du facteur de forme des billes primaires. Le meilleur fit est obtenu pour $N_{agg}=10$ et $D_f=1.85$ (trait plein en noir). Les pointillés bleus correspondent au calcul du rayon de giration dans le régime de Guinier aux petites valeurs de q : le R_g est de 26 ± 3 nm.

La figure 2.11 montre le résultat pour $N_{agg} = 10$ et $D_f = 1.85$, ce qui est notre meilleure

[126] Rivière, C. ; Wilhelm, F. ; Cousin, F. ; Dupuis, V. ; Gazeau, F. ; Perzynski, R. *Eur. Phys. J. E* **2007**, 22, 1–10

simulation (trait plein noir). Aux valeurs de q intermédiaires ($q=0.04\text{\AA}^{-1}$), le fit ne reproduit pas les données expérimentales car le modèle ne rend pas compte des interactions entre particules primaires dans l'agrégat. Cette modélisation n'est pas parfaite mais nous permet d'avoir une première idée de la taille et de la forme des agrégats. Aux petites valeurs de q , dans le régime de Guinier ($qR_g < 1$), le plateau permet de déterminer une taille moyenne des agrégats d'environ $26\text{nm} \pm 3\text{nm}$ (pointillés bleus sur la figure 2.11).

Fortes concentration : réseau de charges connectées. A forte concentration en silice, les spectres présentent un maximum qui se décale aux grandes valeurs de q et est de plus en plus marqué lorsque la fraction volumique en silice augmente. Ce pic traduit la présence d'un ordre local dans l'échantillon du à l'arrangement spatial des charges. En traçant la position du pic q^* en fonction de la fraction volumique Φ_{SiO_2} (figure 2.12) nous observons une dépendance en $\Phi^{0.8}$, 0.8 est un exposant universel dans la théorie de la percolation⁵⁵ (voir chapitre 1). En effet, dans le concept de percolation, la longueur de corrélation est définie par $\xi \approx (\Phi - \Phi_c)^\nu$ où $\nu = 0.88$ dans l'espace 3D. Les charges se connectent et forment un réseau dans l'ensemble de l'échantillon. Ce pic nous donne la taille de la maille du réseau. Plus nous concentrons en silice plus la maille se resserre et plus la distance caractéristique diminue.

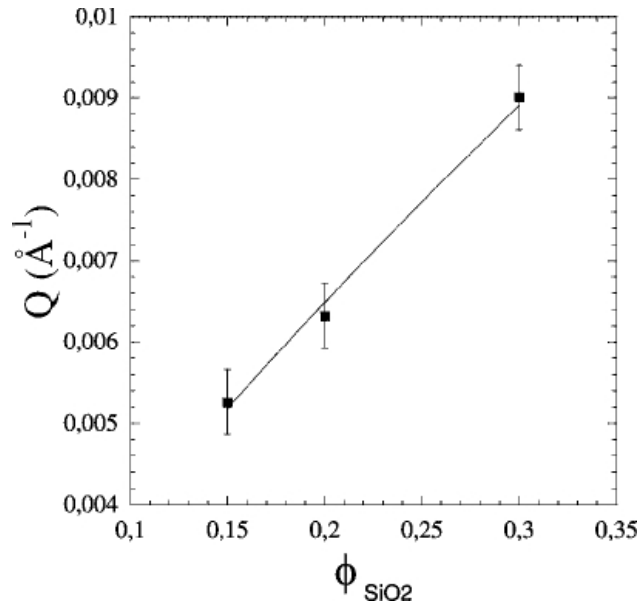


Figure 2.12 – Variation de la position du pic de corrélation en fonction de la fraction volumique en charges : q^* varie en $\Phi^{0.8}$, caractéristique de la présence d'un réseau de charges connectées.

[55] Stauffer, D. *Introduction to Percolation Theory*; Taylor and Francis, 1985

Par conséquent, en augmentant la fraction volumique en silice, nous passons d'une structure d'**agrégats non connectés** entre eux aux faibles fractions volumiques à **un réseau de charges connectées** aux plus fortes concentrations.

2.4.1.2 Les systèmes Ludox

La même caractérisation structurale a été menée sur les systèmes **Ludox/PS**. La figure 2.13 (à gauche) présente les spectres DXPA des nanocomposites Ludox/PS (TM-40 en haut et LS en bas) pour différentes fractions volumiques en silice (de 5% à 20%v/v).

Aux grandes valeurs de q , l'ensemble des courbes se superposent également en q^{-4} , caractéristique d'une interface nette entre les particules de silice et le polymère.

Aux q intermédiaires, une rupture de pente apparaît dans les deux cas (TM-40 et LS, indiquée par une flèche sur la figure 2.13) dont la position reste invariante lorsque la concentration en silice augmente. Cette rupture correspond au facteur de structure intra-agrégat qui donne la distance de contact entre les particules primaires au sein d'un agrégat. Pour les TM-40, la rupture de pente est à $q=0.024\text{\AA}^{-1}$, ce qui donne une distance de $(2\pi/q)=262\text{\AA}$ soit deux rayons ($2 \times 131\text{\AA}$). Pour les LS, elle se situe à $q=0.043\text{\AA}^{-1}$ donnant une distance de contact de 146\AA soit également deux rayons ($2 \times 73\text{\AA}$). Dans les deux cas, cela correspond bien **au contact entre particules primaires dans l'agrégat**.

Par contre, aux petites valeurs de q , différents comportements apparaissent suivant la fraction volumique en charges. En divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des billes primaires, nous obtenons le facteur de structure $S(q)$ (figure 2.13 à droite) en fonction de la concentration en silice.

Régime dilué. Aux faibles concentrations (5%v/v), une modélisation de l'agrégat est envisageable si l'on considère que les interactions entre les agrégats n'existent pas. Comme dans le cas du système Nissan, nous jouons sur deux paramètres : le nombre d'agrégation N_{agg} et la dimension fractale D_f .

La figure 2.14 présente les modélisations pour les deux systèmes. Pour les TM-40 la modélisation reproduit assez bien les données expérimentales avec $N_{agg} = 5$ et $D_f = 1,6$. Pour les LS, aux q intermédiaires, la modélisation ($N_{agg} = 12$ et $D_f = 2,2$) surestime les données expérimentales. Aux petites valeurs de q , le modèle de Guinier donne un rayon de 20 nm pour les TM-40 et de 23 nm pour les LS.

Régime concentré. En concentrant, un trou de corrélation apparaît à q intermédiaires de plus en plus marqué lorsque l'on concentre et un pic apparaît aux petites valeurs de q . La notion de connectivité est plus délicate à déterminer pour ce type de particules. En effet, le

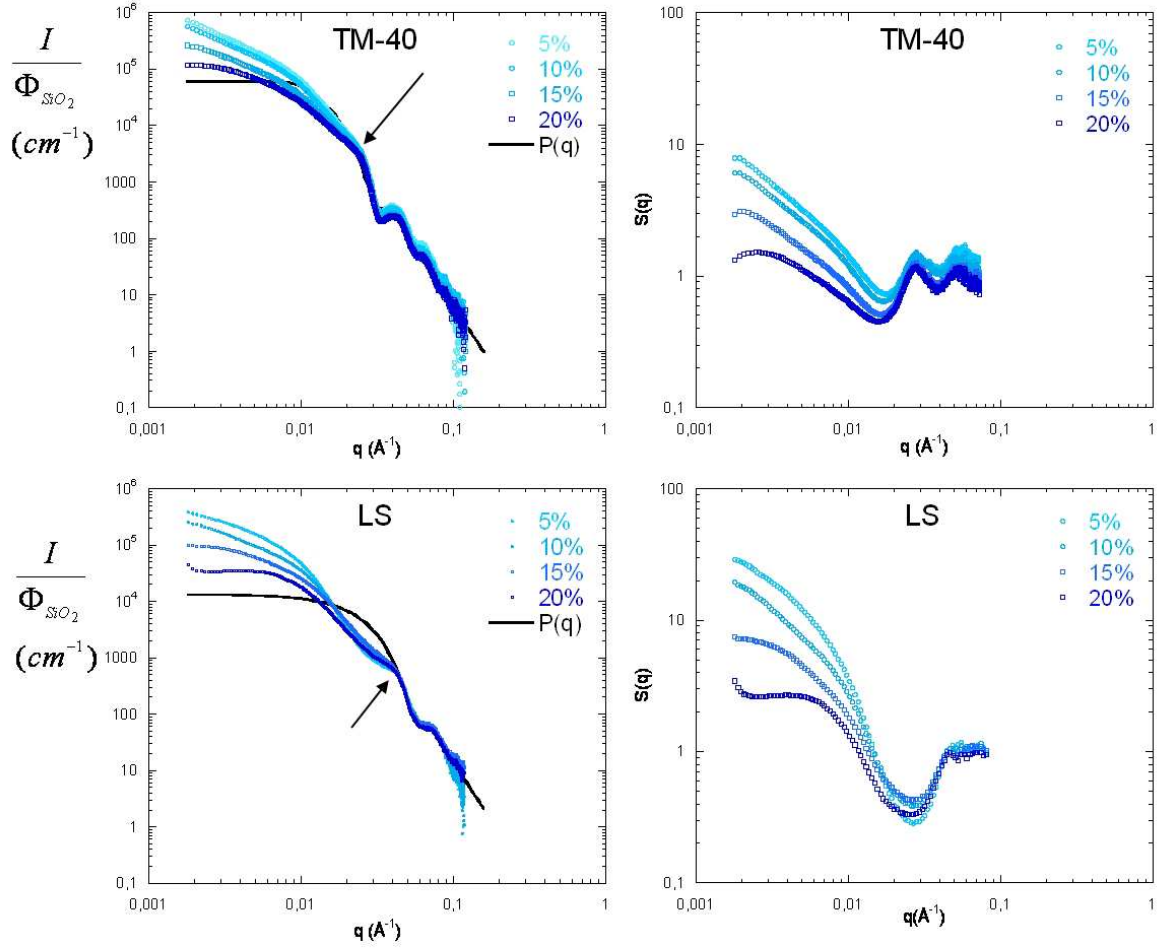


Figure 2.13 – Intensité diffusée (à gauche) et facteur de structure $S(q)$ (à droite) en fonction du vecteur de diffusion q pour des systèmes **Ludox/PS** (de 5% à 20%v/v) : en haut les TM-40, en bas les LS (*SWING-SOLEIL*). Le trait plein noir correspond au facteur de forme modélisé des billes primaires. La flèche noire indique la rupture de pente caractéristique du contact des particules primaires au sein des agrégats.

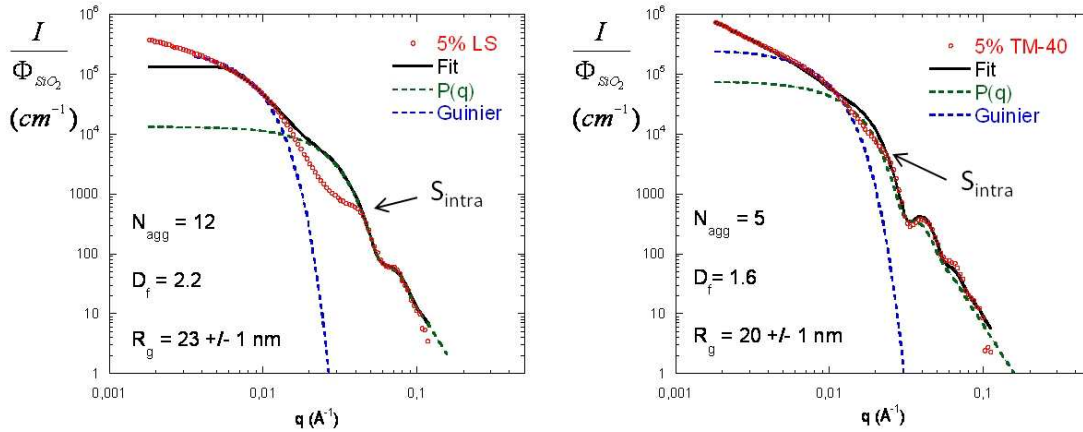


Figure 2.14 – Modélisation du facteur de forme de l'agrégat dans les systèmes **Ludox/PS** à partir de l'équation 2.7. A gauche, **LS 5%**, à droite **TM-40 5%**. Le trait plein noir est la meilleure modélisation du facteur de forme. Les pointillés vert correspondent au facteur de forme des billes primaires. Les flèches montrent l'épaule caractéristique du contact entre les billes primaires au sein de l'agrégat et les pointillés bleus correspondent au modèle de Guinier qui donne un R_g de 20 nm pour les TM-40 et de 23 nm pour les LS.

pic de corrélation n'est pas très net et il n'apparaît qu'à 20%v/v en silice, nous empêchant de suivre son évolution avec la concentration. Ceci tend à montrer que ce système présente, pour les deux types de particules, plus d'hétérogénéités de tailles : de grandes tailles de maille coexistent avec des petites. **Les systèmes Ludox présentent donc une distribution assez large de tailles caractéristiques.**

2.4.2 Caractérisation macroscopique par microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée afin de compléter l'étude locale et d'avoir accès à une information structurale à plus grande échelle. Les échantillons ont été préparés sous forme de lames minces d'environ 40 nm par ultra-microtomie. L'ensemble de ces observations ont été réalisées en collaboration avec Florent Dalmas de l'Institut Chimie-Matériaux de Paris-Est (ICMPE). Le protocole de préparation des échantillons ainsi que le principe de cette technique sont expliqués en annexe B.

2.4.2.1 Le système Nissan

Trois concentrations en silice ont été observées à différents grossissements et sur différents échantillons afin de vérifier la bonne homogénéité structurale. La figure 2.15 présente les

clichés obtenus pour deux grossissements (faible à $1\mu\text{m}$ et 500 nm , et fort à 200 nm) pour des concentrations de 1%, 5% et 15%v/v en silice.

Tout d'abord, nous constatons une très bonne homogénéité du nanomètre jusqu'à plusieurs micromètres. Les particules de silice occupent tout l'espace et il n'y a pas de zones de plus forte concentration en silice. En régime dilué (1% et 5%v/v), les particules primaires s'assemblent pour former des petits agrégats ouverts, légèrement allongés avec une distribution en taille centrée sur une valeur voisine de la valeur déterminée par les techniques de diffusion aux petits angles (d'environ $26 \pm 3\text{ nm}$). Une analyse d'image a été effectuée sur l'échantillon à 5% afin de déterminer le rayon moyen des agrégats, le nombre d'agrégation et la distance bords à bords. La figure 2.16 montre la distribution en rayon (à gauche) et en nombre d'agrégation (à droite) **centré sur 23 nm** avec la présence de quelques plus gros agrégats (100 nm) pour le rayon et un nombre d'agrégation centré sur **23**. La distance minimale entre "bouts", appelée distance bords à bords (figure 2.17) est **en moyenne de 45 nm** (ces trois informations ont été obtenues à partir de plusieurs images). Les images de l'échantillon à 1% nous montrent que les agrégats sont déjà formés, même aux faibles fractions volumiques. Cela tend à montrer que les agrégats se forment lors de l'évaporation du solvant et que cette agrégation est indépendante de la fraction volumique en silice (voir 2.6.4.2).

A 15%v/v en silice, nous observons une structure connectée avec une taille caractéristique proche de la taille de maille déterminée par diffusion aux petits angles $D_{\text{maille}} = (2\pi/q^*) \approx 120\text{ nm}$. De même que pour le 5%v/v, nous observons une très bonne homogénéité de la dispersion, aucuns agglomérats ne sont observés sur les différentes images TEM.

Les images peuvent être traitées à l'aide d'un logiciel par une binarisation suivie d'une squelettisation. La binérisation permet d'extraire des régions suivant leur niveau de gris et ainsi permettre de séparer les agrégats du fond de l'image. La squelettisation va éroder les agrégats afin de le réduire à un squelette d'un pixel de large.

La figure 2.18 présente ces traitements qui ont l'avantage de clarifier nos images initiales et de mettre en évidence **la non connectivité entre les agrégats à 5% et la connectivité à 15%**.

2.4.2.2 Les systèmes Ludox

Les mêmes observations ont été faites sur les systèmes constitués de particules **Ludox**. La figure 2.19 présente les images de microscopie de nanocomposites chargés avec 15%v/v en particules Ludox TM-40 pour deux grossissements.

La figure 2.20 présente les clichés MET pour le système Ludox LS (5%v/v en silice) pour deux grossissements.

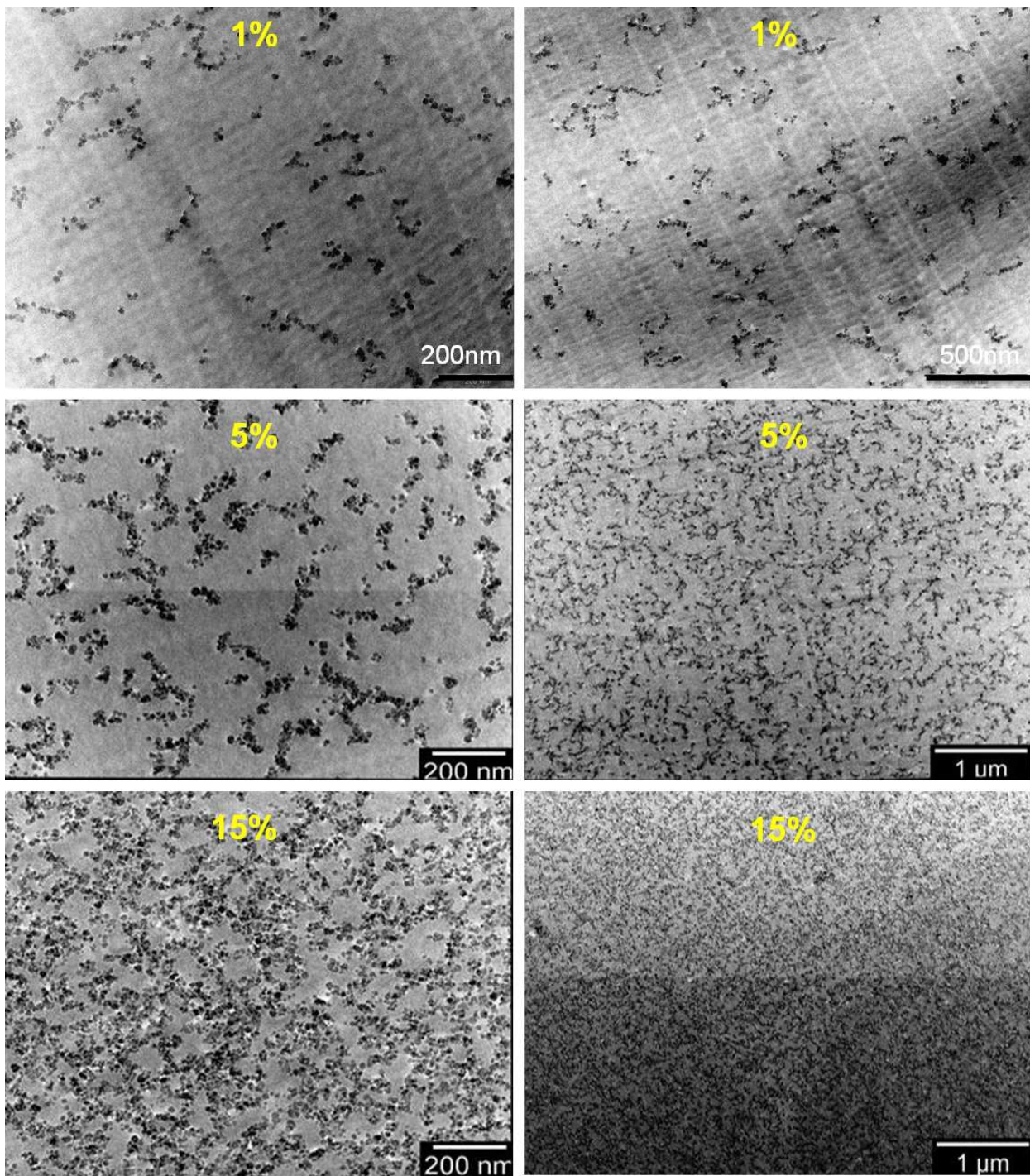


Figure 2.15 – Clichés de microscopie électronique en transmission de nanocomposites **Nissan/PS** : de haut en bas 1%, 5%, 15%v/v, à gauche : fort grossissement, à droite : faible grossissement. Aux faibles concentrations, les particules primaires s'assemblent en petits agrégats ouverts. Aux plus fortes concentrations, un réseau percolant de charges est observé.

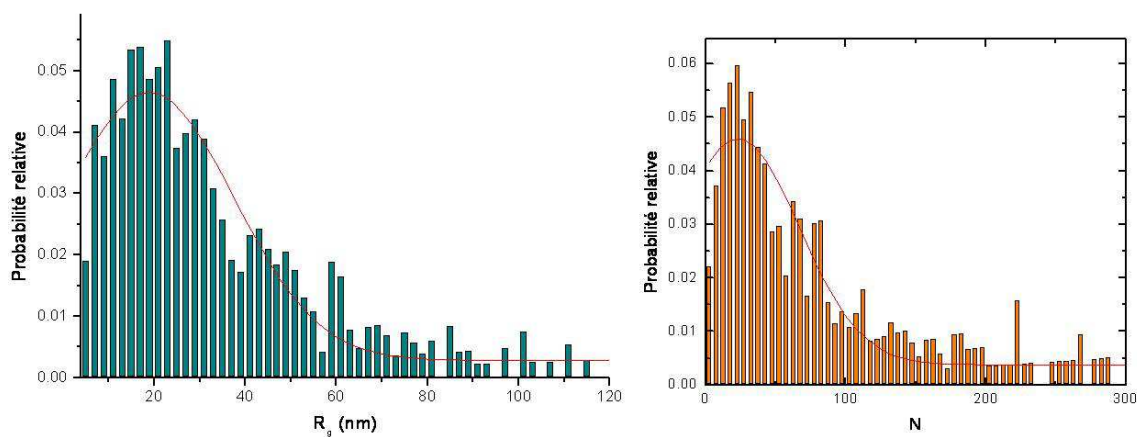


Figure 2.16 – Analyse d’image MET du système **Nissan/PS** à 5%v/v. A gauche : distribution en rayon de giration R_g , à droite : distribution en nombre d’agrégation N . Le trait plein rouge correspond à la modélisation de la distribution par une fonction gaussienne.

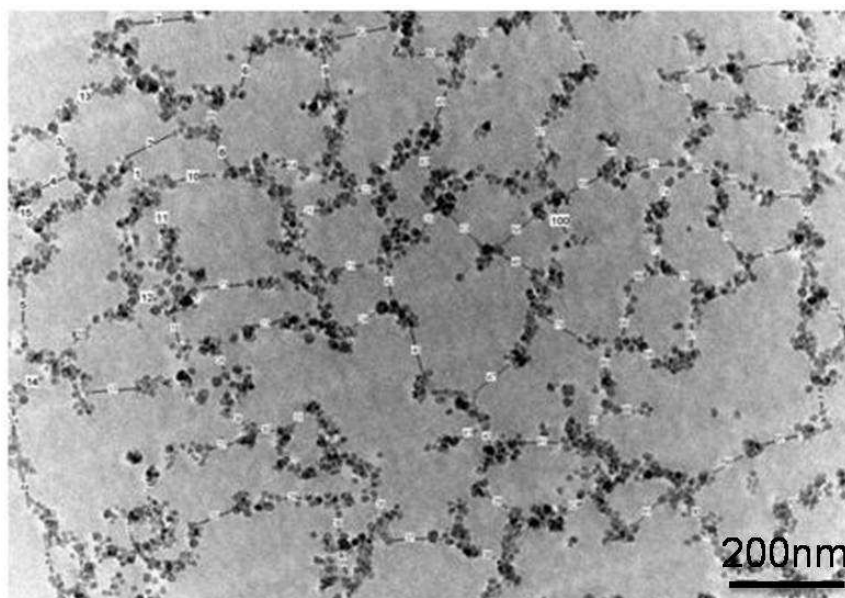


Figure 2.17 – Distance bords à bords entre agrégats pour le nanocomposite **Nissan/PS** chargé à 5%v/v. Les traits numérotés correspondent aux distances mesurées.

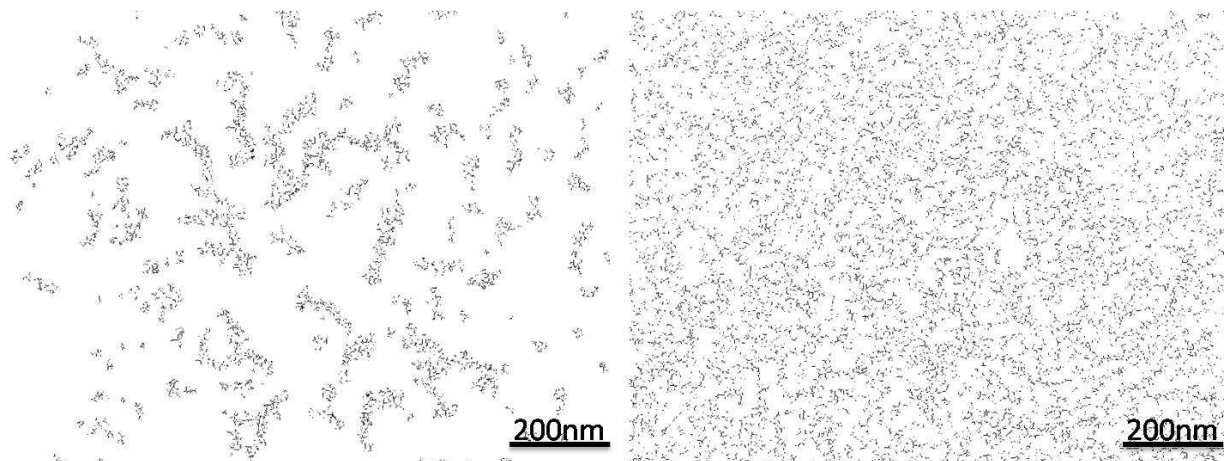


Figure 2.18 – Traitement d’images : squelettisation pour les systèmes **Nissan/PS** à 5%v/v (à gauche) et 15%v/v (à droite).

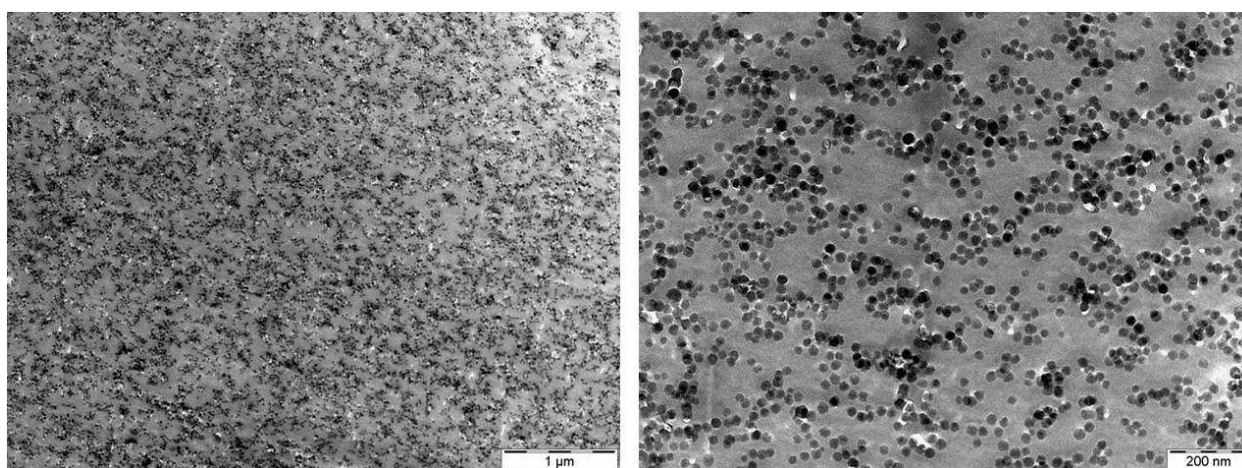


Figure 2.19 – Clichés MET du système **Ludox TM-40/PS** à 15% en silice : à gauche faible grossissement, à droite fort grossissement.

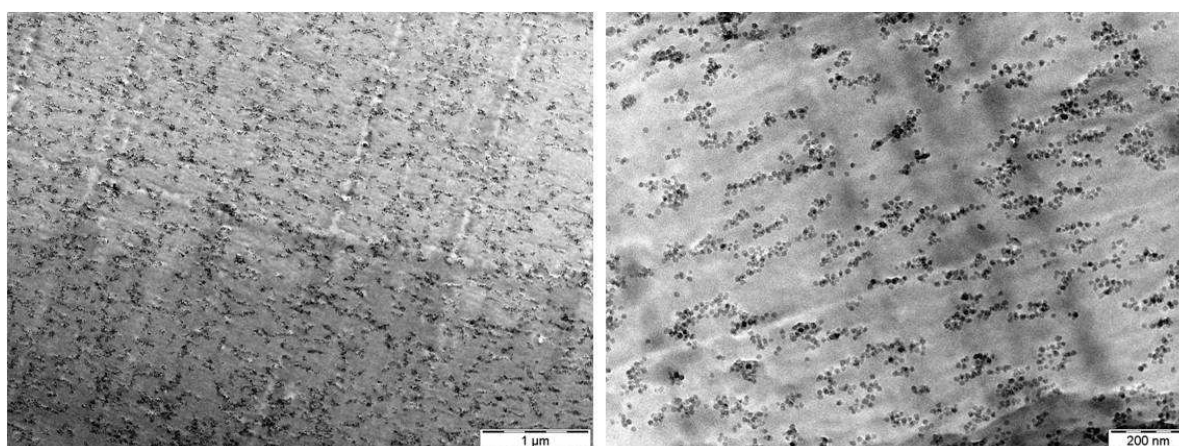


Figure 2.20 – Clichés MET du systèmes **Ludox LS/PS** 5%v/v : à gauche faible grossissement, à droite fort grossissement.

Ces différentes observations MET confirment les conclusions obtenues par DXPA. Les particules primaires s'assemblent et forment également de petits agrégats aux faibles concentrations en silice. Aux plus fortes concentrations, les particules se rapprochent mais la connectivité entre elles paraît moins évidente. La taille caractéristique est plus hétérogène. Les particules primaires s'arrangent dans tout l'espace mais avec un ordre structural moins marqué.

2.4.2.3 Conclusion

La microscopie électronique en transmission nous a permis d'observer la qualité de la dispersion des différentes charges dans la matrice polystyrène. **Les observations confirment les mesures de diffusion aux petits angles.** Aux faibles concentrations, les particules s'assemblent pour former de petits agrégats non connectés. Aux plus fortes concentrations, un réseau de charges connectées est observé pour le système Nissan. Par contre, la connectivité directe entre charges est moins évidente pour les systèmes Ludox. La structuration est plus hétérogène et aucune distance caractéristique nette ne ressort.

2.4.3 Conclusions sur les nanocomposites silice/PS

Nous avons pu finement caractériser l'arrangement spatial des différentes particules de silice dans une matrice polystyrène en combinant des mesures de diffusion aux petits angles avec des images de microscopie électronique en transmission et mis en évidence **une transition agrégats non connectés / réseau de charges** lorsque la fraction volumique en silice augmente. Le changement de particules ne modifie pas cette observation. Néanmoins, aux fortes concentrations, les systèmes Ludox présentent **une distribution en taille de maille plus large.**

2.5 Les nanocomposites silice/polyméthylméthacrylate

Dans cette partie nous présenterons les résultats sur les nanocomposites avec une matrice PMMA. Ce choix de polymère est fait pour modifier la nature de l'interaction charge/polymère et de voir comment évolue l'arrangement spatial des charges.

2.5.1 Caractérisation locale de la structure des charges par Diffusion aux Petits Angles

2.5.1.1 Le système Nissan

La figure 2.21 présente les spectres DXPA pour différentes fractions volumiques en silice (de 0% à 35%v/v).

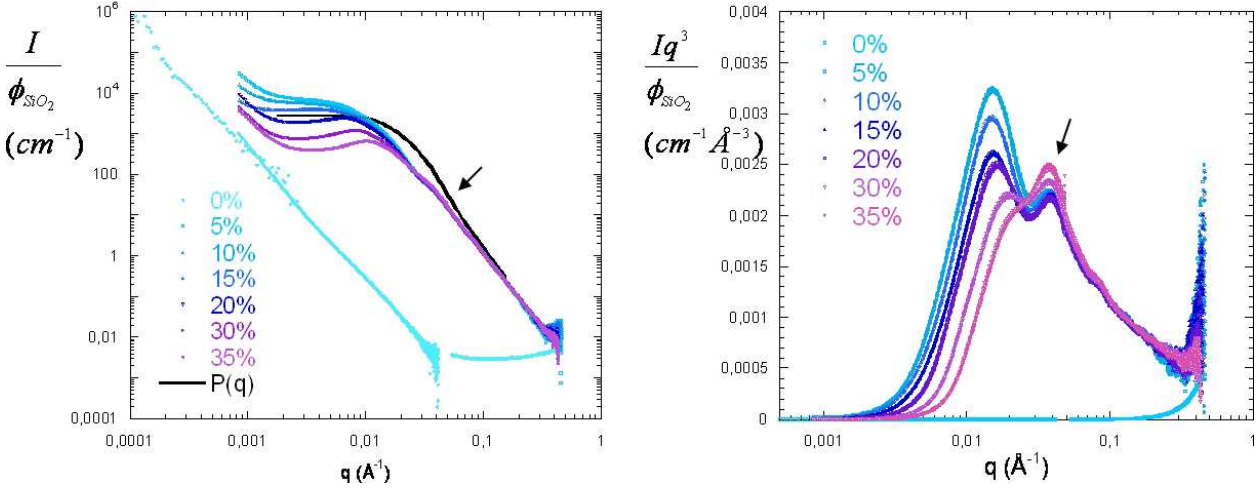


Figure 2.21 – Spectres DXPA des nanocomposites Nissan/PMMA à 0, 5, 10, 15, 20, 30, et 35%v/v. A gauche, $I/\Phi=f(q)$ - A droite, représentation $Iq^3/\Phi = f(q)$. Le trait plein noir correspond au facteur de forme des billes primaires. La flèche montre l'épaulement à $q=0.04\text{\AA}^{-1}$ caractéristique de la distance de contact entre les particules primaires au sein de l'agrégat (*ID02-ESRF*).

L'organisation spatiale des charges Nissan dans la matrice PMMA est similaire à celle obtenue dans la matrice PS. Nous pouvons distinguer deux régimes en fonction de la fraction volumique en charges. Comme pour le système à base polystyrène, nous pouvons, aux faibles concentrations, modéliser le facteur de forme de l'agrégat et à plus forte concentration, suivre l'évolution de la position du pic en fonction de la fraction volumique.

Aux faibles concentrations, les billes primaires s'assemblent pour former de petits agrégats ($N_{agg} = 3.5$ et $D_f = 1.7$) un peu allongés et non connectés entre eux et leur rayon est d'environ 18.3 nm (voir pointillés bleus en figure 2.22). Aux plus fortes concentrations, un pic est également visible et donne la taille caractéristique de la maille du réseau de charges connectées.

Il apparaît (figure 2.22) que les agrégats ont un nombre d'agrégation plus faible que le système PS. Le trou de corrélation du au facteur de structure intra-agrégat est également présent. Aux fortes concentrations, l'exposant 0.87 nous confirme la formation d'un réseau

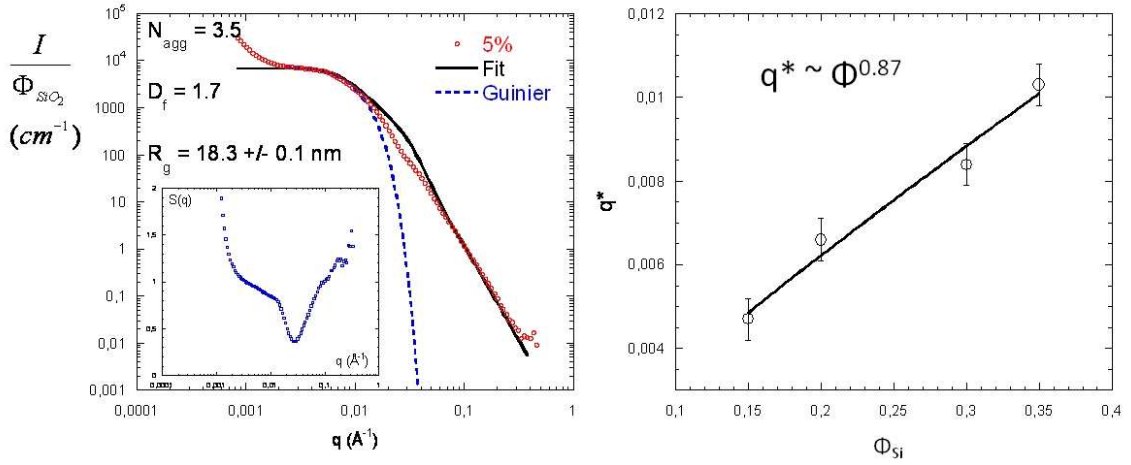


Figure 2.22 – A gauche : modélisation du facteur de forme de l'agrégat à faible fraction volumique (5%v/v) pour le **Nissan/PMMA**. Le trait plein noir est la meilleure modélisation avec $N_{agg} = 3.5$ et $D_f = 1.7$. Les pointillés bleus correspondent au modèle de Guinier avec un $R_g = 18.3 \pm 0.1$ nm. En encart, facteur de structure $S(q)$ obtenu en divisant l'intensité diffusée (en rouge) par le facteur de forme modélisé de l'agrégat (trait noir). A droite, évolution de la position du pic en fonction de la fraction volumique : q^* varie en $\Phi^{0.87}$.

de charges connectées.

2.5.1.2 Les systèmes Ludox

Les spectres DXPA des nanocomposites Ludox/PMMA sont présentés en figure 2.23. A gauche, est représentée l'intensité diffusée normalisée par la fraction volumique en silice (en haut les ludox TM-40 et en bas les Ludox LS).

A droite, l'intensité est divisée par le facteur de forme des billes primaires afin d'obtenir un facteur de structure $S(q)$.

Aux grandes valeurs de q , l'ensemble des courbes se superposent : l'arrangement local des charges est le même quelque soit la concentration en particules de silice. Aux valeurs de q intermédiaires, un épaulement est visible sur les LS à $q = 0.043 \text{\AA}^{-1}$, correspondant au contact des billes primaires au sein de l'agrégat. Cet épaulement est moins net pour les TM-40.

Aux faibles fractions volumiques, le facteur de forme a été modélisé en utilisant l'équation 2.7. La figure 2.24 présente les modélisations pour les TM-40 (à gauche) et les LS (à droite). Pour les TM-40, la modélisation reproduit assez bien les données expérimentales avec $N_{agg} = 5$ et $D_f = 1.1$. Pour les LS, les paramètres de la modélisation sont $N_{agg} = 5$ et $D_f = 1.6$. Cependant, comme pour la matrice PS, aux q intermédiaires, le modèle surestime les données expérimentales. A partir du modèle de Guinier, le rayon de giration des agrégats pour les deux types de charge a été déterminé. Pour les TM-40, celui-ci est de 26.2 nm et est de 17.6 nm pour les LS.

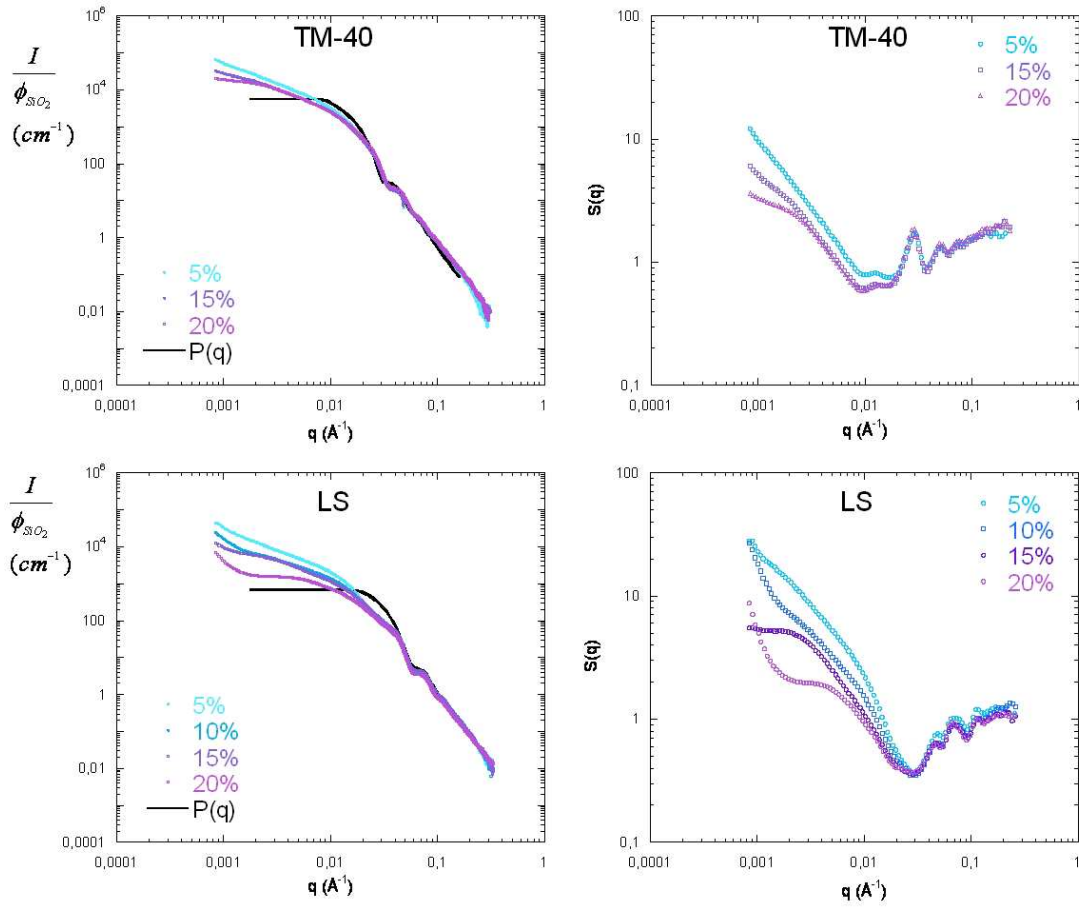


Figure 2.23 – Spectres DXPA des nanocomposites **ludox/PMMA**. En haut les systèmes Ludox TM-40, en bas les systèmes LS. A gauche $I/\Phi = f(q)$, à droite $S(q) = f(q)$. Le trait plein noir correspond au facteur de forme des billes primaires (*ID02-ESRF*).

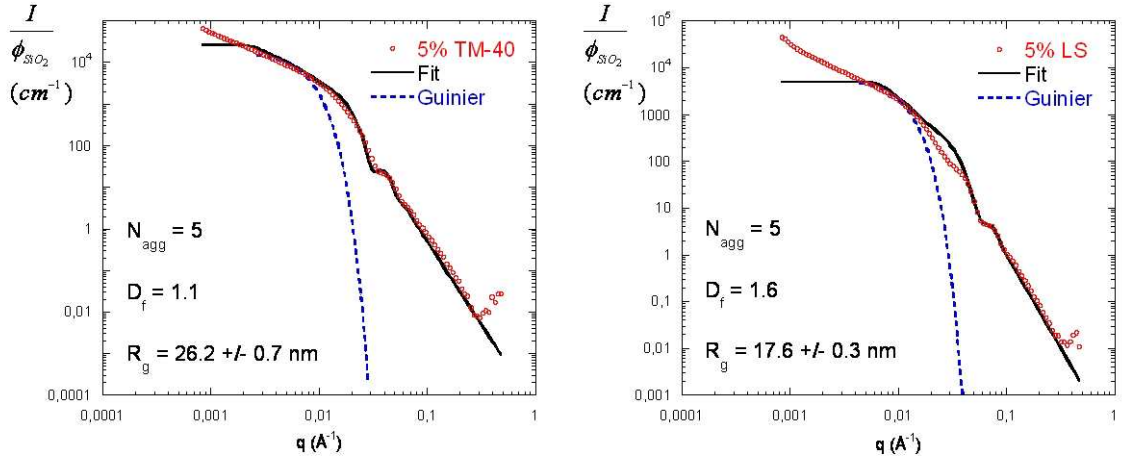


Figure 2.24 – Modélisation du facteur de forme de l'agrégat dans les systèmes **Ludox/PMMA**. A gauche, TM-40 5%v/v. A droite, LS 5%v/v. Les traits pleins noirs correspondent à la modélisation. Les pointillés bleus correspondent au modèle de Guinier avec un $R_g = 26.2 \pm 0.7$ nm pour les TM-40 et de 17.6 ± 0.3 nm pour les LS.

Aux plus petites valeurs de q , l'intensité évolue de manière différente suivant la fraction volumique en charges. Pour les LS, en concentrant un pic semble apparaître sur les $S(q)$. Celui-ci présente une distribution large qui traduit **la présence d'un ordre dans le système assez hétérogène**, c'est à dire une distribution de taille de maille assez large. Pour les TM-40, ce pic est inexistant à 15% et apparaît légèrement à 20%.

2.5.2 Caractérisation macroscopique par microscopie électronique en transmission

2.5.2.1 Le système Nissan

Différents grossissements ont été utilisés afin d'observer la dispersion des charges dans la matrice PMMA. A 5%v/v, la présence d'agrégats est observée sur les images MET (figure 2.25 en haut). Ces agrégats sont ouverts, un peu allongés et non connectés entre eux. Ils occupent tout l'espace signe d'une bonne homogénéité de la dispersion dans l'ensemble de l'échantillon et ne présentent aucune orientation préférentielle.

Les charges ont tendance à s'agréger dès les plus faibles fractions volumiques. En effet, les particules de silice sont présentes sous forme d'agrégats à plus de 90%. De plus un réseau percolant de silice est observé pour les échantillons renforcés à 15%v/v en silice. Les particules de silice forme un chemin percolant continue d'un bout à l'autre de l'image. Ces images confirment les observations faites par DXPA.

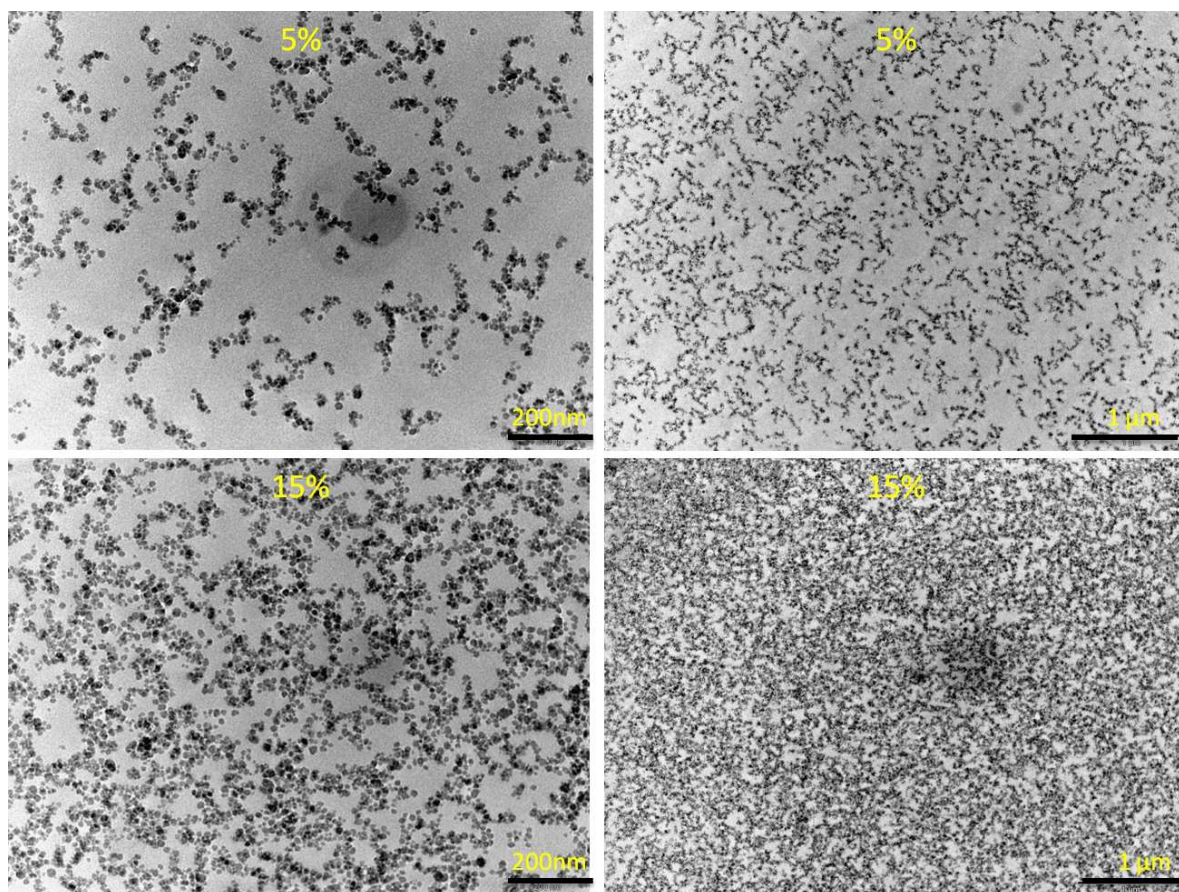


Figure 2.25 – Images de microscopie électronique en transmission pour le système Nissan/PMMA : en haut 5%v/v, en bas 15%v/v. A gauche fort grossissement, à droite faible grossissement.

Une analyse d'image nous a permis de déterminer le rayon de giration des agrégats et le nombre d'agrégation à partir de l'étude de plusieurs images (voir figure 2.26).

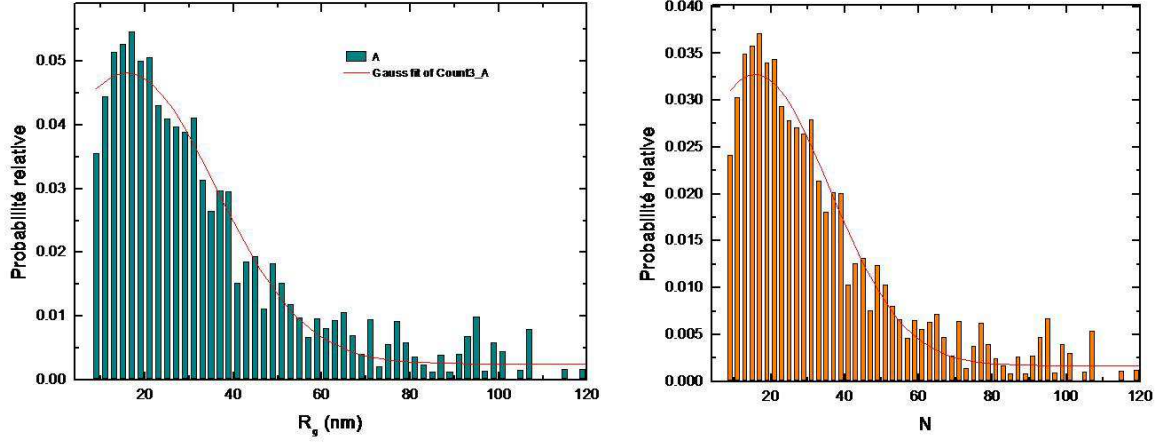


Figure 2.26 – Résultats de l'analyse d'images du système **Nissan/PMMA** à 5%v/v : à gauche distribution gaussienne des rayons de giration des agrégats, à droite distribution gaussienne du nombre d'agrégation : $R_g=20$ nm, $N_{agg}=16$, $D_f=1.6$ Ces résultats ont été obtenus en étudiant plusieurs images.

Les maxima des distributions sont centrés sur 20 nm de rayon (en DXPA, il est de 18.3 nm) et un nombre d'agrégation de 16 (en DXPA, il est de 3.5). Le nombre d'agrégation est plus élevé en MET car le rayon des particules primaires a été pris à 5 nm pour faire les analyses d'images. En DXPA, nous avons mis en évidence une faible agrégation des particules primaires pour former de petits agrégats de 2 à 3 particules et de rayon égal à 5.9 nm, par la suite, le nombre d'agrégation a été déterminé à partir de cette valeur.

2.5.2.2 Les systèmes Ludox

Les images MET du système Ludox TM-40/PMMA sont présentées en figure 2.27. Aux faibles concentrations, les particules forment de petits agrégats (visible au faible grossissement). Au plus fort grossissement, beaucoup de particules primaires sont encore présentes individuellement.

De même, les clichés de microscopie du système Ludox LS/PMMA (figure 2.29) montrent de petits agrégats aux faibles concentrations proches de la percolation (5%v/v) et une connectivité nette aux plus fortes concentrations (15%v/v).

Les LS semblent plus agrégées que les TM-40. Les analyses d'images le confirment (figures 2.28 et 2.30 respectivement pour les TM-40 et les LS). Pour les TM-40, le nombre d'agrégation varie entre 3 et 8 avec une dimension fractale de 1.1. Pour les LS, le nombre d'agrégation est

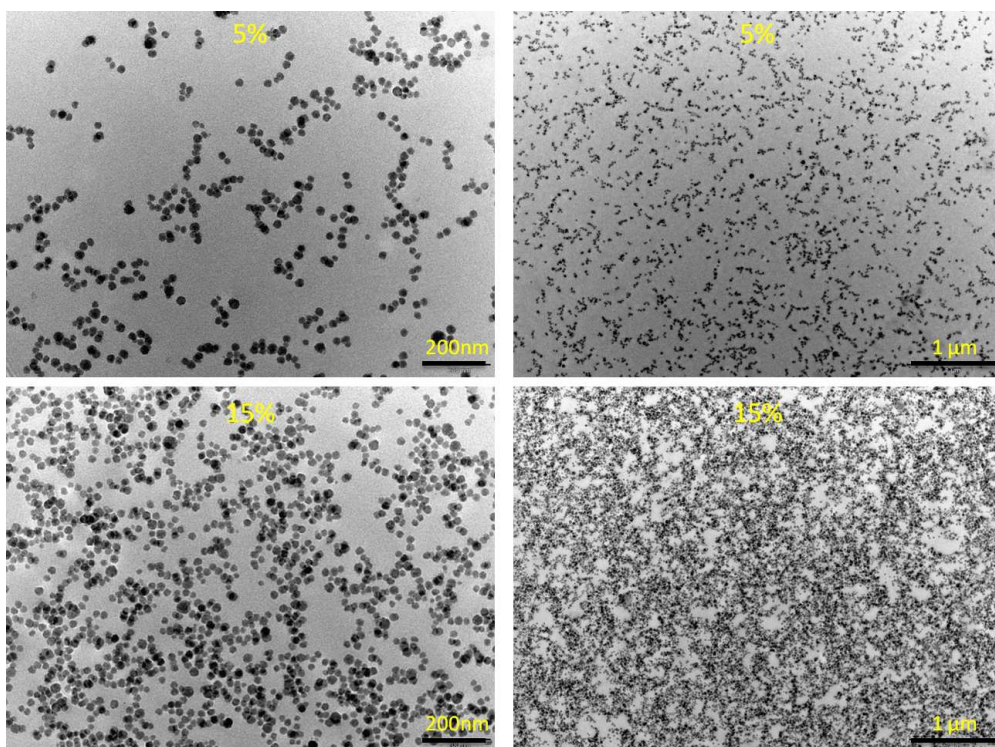


Figure 2.27 – Images de microscopie électronique en transmission pour le système Ludox TM-40/PMMA : en haut 5%v/v, en bas 15%v/v.

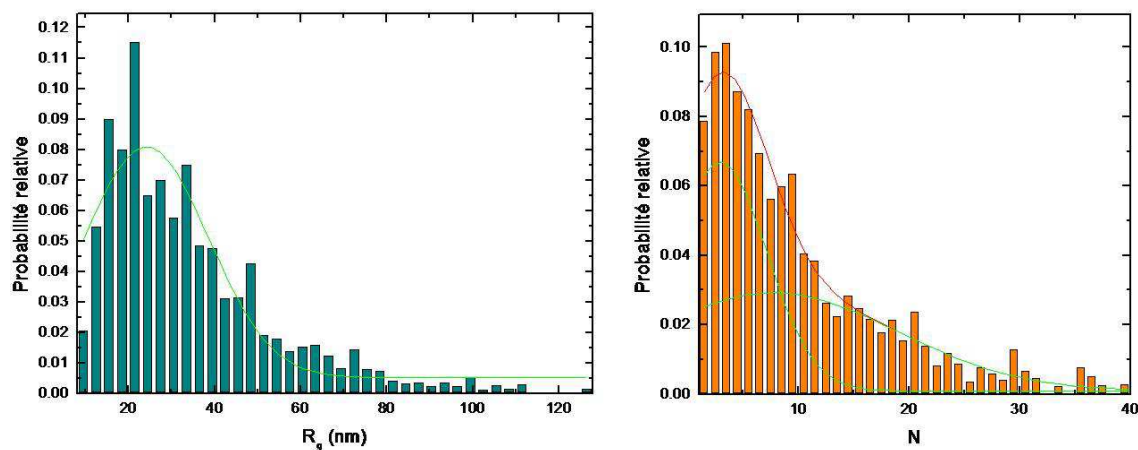


Figure 2.28 – Résultats de l'analyse d'images des TM-40/PMMA 5% : à gauche distribution gaussienne des rayons de giration des agrégats, à droite distribution du nombre d'agrégation obtenue avec une double gaussienne : $R_g=24\text{nm}$, $N_{agg}=3 / 8$, $D_f=1.1$. Ces résultats ont été obtenus en étudiant plusieurs images.

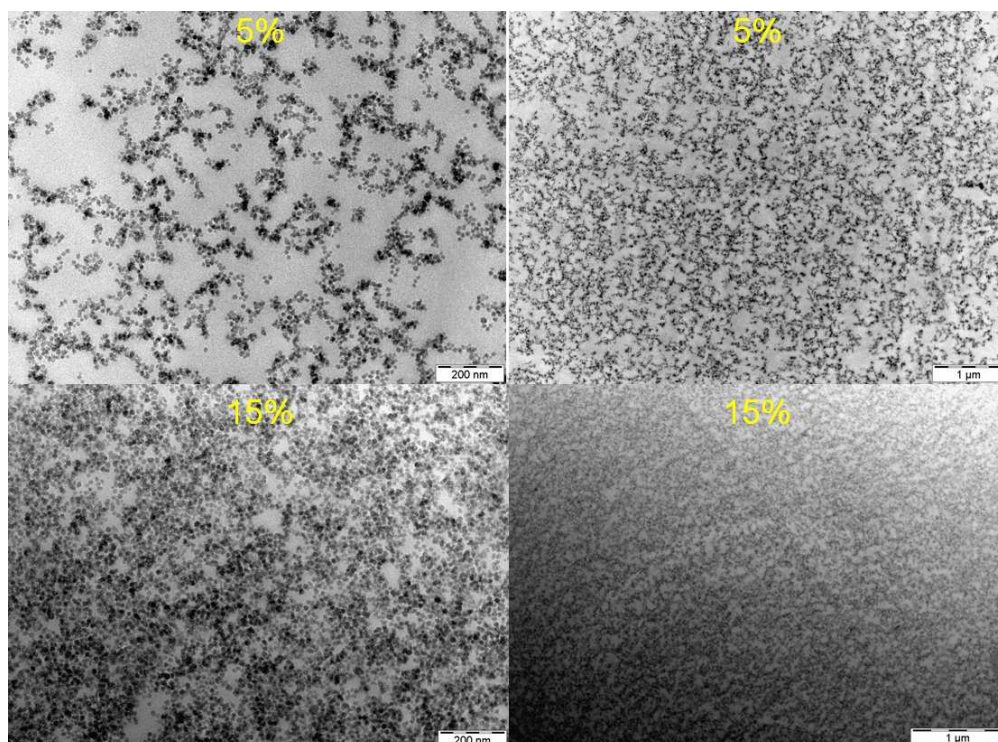


Figure 2.29 – Images de microscopie électronique en transmission pour le système Ludox **LS/PMMA** : en haut 5%v/v, en bas 15%v/v.

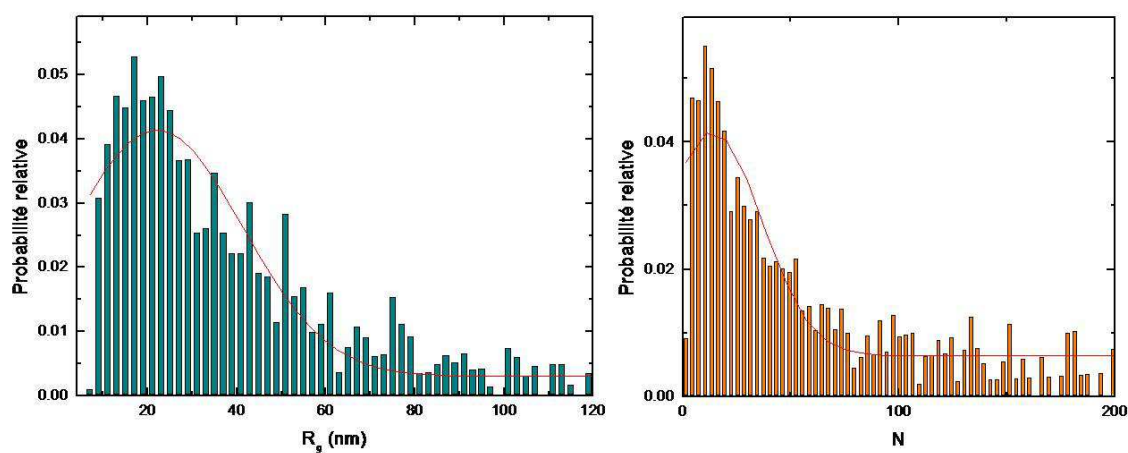


Figure 2.30 – Résultats de l'analyse d'images des **LS/PMMA** 5% : à gauche distribution gaussienne des rayons de giration des agrégats, à droite distribution gaussienne du nombre d'agrégation : $R_g=22\text{nm}$, $N_{agg}=14$, $D_f=1.6$ Ces résultats ont été obtenus en étudiant plusieurs images.

de 14 avec une dimension fractale de 1.6. Les rayons déterminés par ces analyses d'images sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés par DXPA.

2.5.3 Conclusion

La dispersion des différentes particules de silice dans une matrice PMMA est similaire de celle obtenue dans une matrice PS. Une transition de petits agrégats non connectés à un réseau percolant de charges est observée. La connectivité dans le cas des particules Ludox est moins évidente et les plus petites particules (les LS) semblent présenter une interaction charge/charge plus importante : elles sont un peu plus agrégées. Enfin, comme dans la matrice PS, la distribution en taille aux fortes fractions volumiques en silice est plus large pour les systèmes Ludox.

2.6 Discussion

Différents paramètres ont été étudiés pour comprendre leur influence sur la structure des charges :

- l'effet de la nature de la matrice
- l'effet de la taille des particules primaires
- l'effet de la polydispersité
- l'influence des conditions de préparation des nanocomposites

2.6.1 Effet de la matrice

Le changement de matrice permet de modifier les interactions entre les particules de silice et le polymère et de voir quelles sont les conséquences sur l'arrangement spatial des charges. L'interaction PS/silice est faible alors que l'interaction PMMA/silice est forte grâce aux liaisons hydrogène entre les silanols de surface et la fonction ester du PMMA¹²⁷. Ces différentes interactions peuvent moduler la qualité de la dispersion des charges.

Les figures 2.31 et 2.32 récapitulent les principaux résultats obtenus pour, respectivement, le système Nissan et les systèmes Ludox, en fonction de la nature de la matrice (PS ou PMMA). Les résultats sont présentés en fonction de la fraction volumique en charges.

[127] Grohens, Y. ; Hamon, L. ; Reiter, G. ; Soldara, A. ; Holl, Y. *Eur. Phys. J. E.* **2002**, 8, 217–224

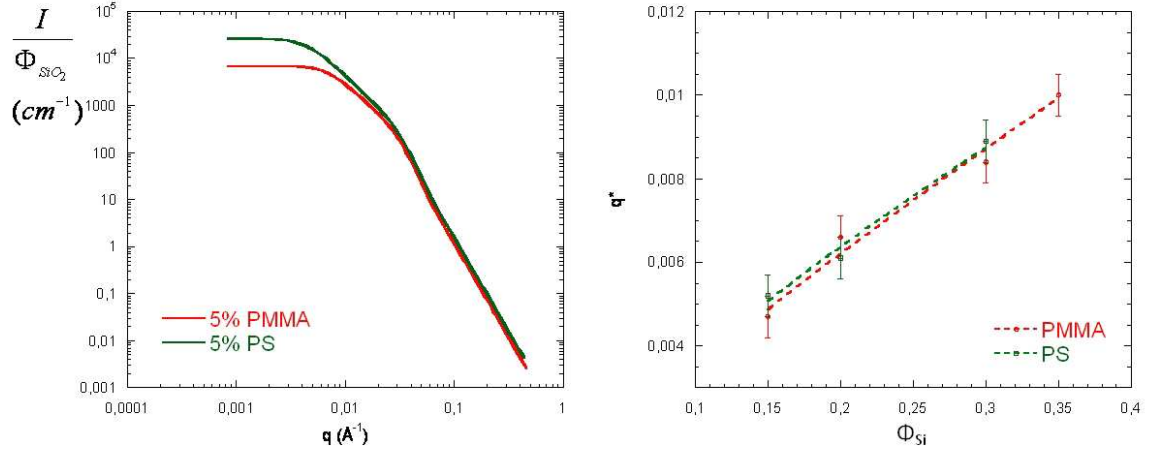


Figure 2.31 – Effet de la matrice pour le système **Nissan**. A gauche, aux faibles concentrations, comparaison des facteurs de formes d'agrégats modélisés. A droite, aux fortes concentrations, évolution de la position du pic en fonction de la fraction volumique en silice. En rouge, la matrice **PMMA**. En vert, la matrice **PS**.

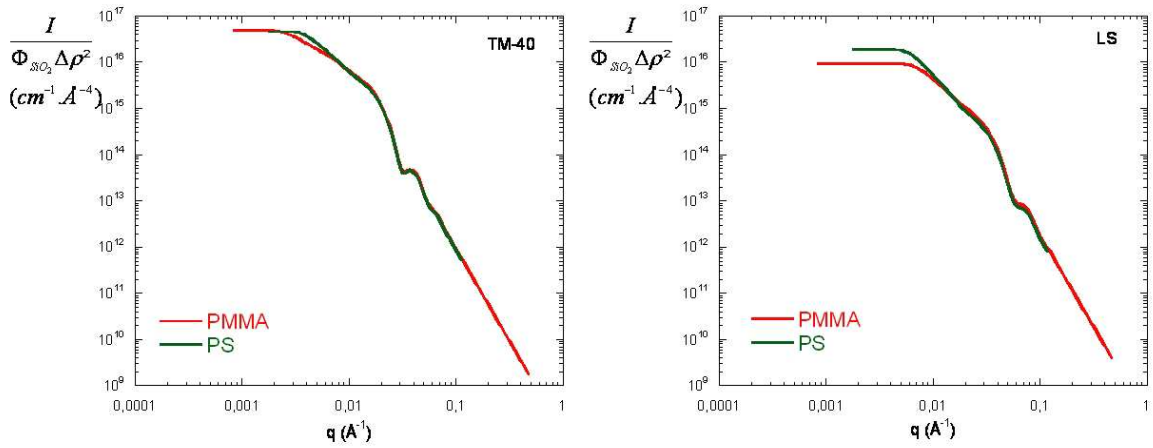


Figure 2.32 – Effet de la matrice sur les systèmes **Ludox** : facteurs de forme d'agrégats modélisés. A gauche, les TM-40. A droite, les LS. En rouge, la matrice **PMMA**. En vert, la matrice **PS**.

2.6.1.1 Faibles fractions volumiques

Le tableau 2.3 regroupe les différents paramètres pour chaque système suivant la nature de la matrice. Les paramètres pertinents du modèle utilisé sont le nombre d'agrégation N_{agg} et la dimension fractale D_f . Dans le cas des particules Nissan et LS le nombre d'agrégation et

		PS		PMMA	
	$R(\text{\AA})$	N_{agg}	D_f	N_{agg}	D_f
Nissan	59	10	1.85	3.5	1.7
TM-40	138	5	1.6	5	1.1
LS	74	12	2.2	5	1.6

Table 2.3 – Récapitulatif des rayons des particules primaires, du nombre d'agrégation N_{agg} et de la dimension fractale D_f pour les trois types de charges en fonction de la nature de la matrice.

la dimension fractal sont sensiblement plus faibles dans la matrice PMMA. Cela se traduit sur les facteurs de forme par une intensité aux petites valeurs de q plus faibles pour les systèmes PMMA, signe que la masse apparente de l'agrégat est plus faible. Les particules de silice sont mieux dispersées dans cette matrice, ce qui s'explique par la meilleure interaction de la silice pour le PMMA. Dans le cas des TM-40, la nature de la matrice n'a pas d'effet sur le nombre d'agrégation et la dimension fractale est sensiblement plus faible dans la matrice PMMA. Les agrégats formés sont moins denses dans la matrice PMMA.

2.6.1.2 Fortes fractions volumiques

Dans le cas du système **Nissan**, aux fortes fractions volumiques, la position du pic varie en $\Phi^{0.8+/-0.05}$ pour les deux matrices et les valeurs des positions sont très proches (figure 2.31 à droite). Un réseau de charges connectées se forme dans les deux cas. La nature de la matrice n'influe pas sur la taille caractéristique du réseau (les deux courbes sont très proches).

Pour les systèmes **Ludox**, nous avons vu précédemment que la connectivité était plus délicate à déterminer.

La figure 2.33 présente les facteurs de structure $S(q)$ obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des billes primaires pour les systèmes Ludox chargés à 20%v/v en fonction de la nature de la matrice polymère (en rouge le PMMA, en vert le PS). Ces courbes présentent un maximum aux petits q (signalés par les flèches) caractéristique d'un ordre structutal dans le système. Le maximum pour la matrice PS est à plus grand q que pour la matrice PMMA : **la taille caractéristique du système est plus petite dans la matrice PS**. La taille caractéristique plus grande dans le cas de la matrice PMMA peut s'expliquer par l'agrégation d'objets moins denses qui va conduire à la formation d'un réseau de maille plus grande. La figure 2.34 présente les clichés MET des Ludox TM-40 dans la

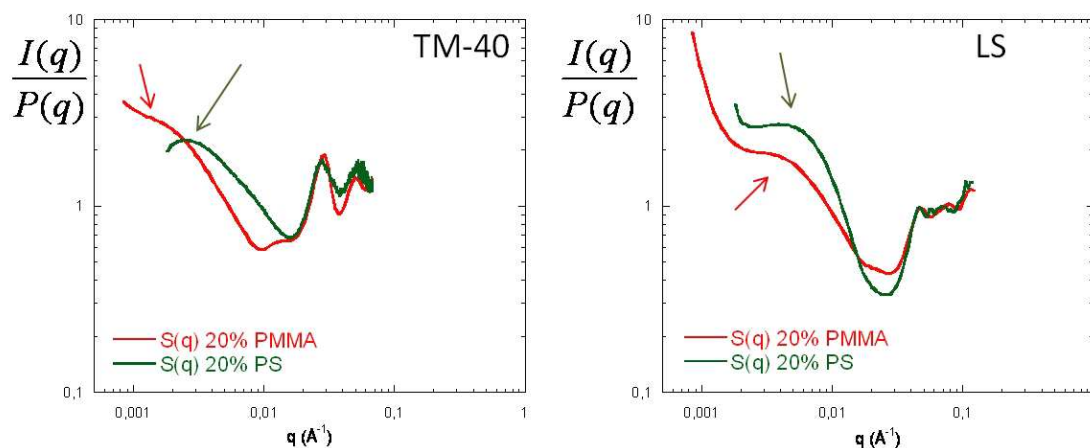


Figure 2.33 – Intensité diffusée divisée par le facteur de forme des billes primaires pour les systèmes **Ludox** chargés à 20%. A gauche, les **TM-40**. A droite, les **LS**. En rouge dans la matrice **PMMA**. En vert dans la matrice **PS**.

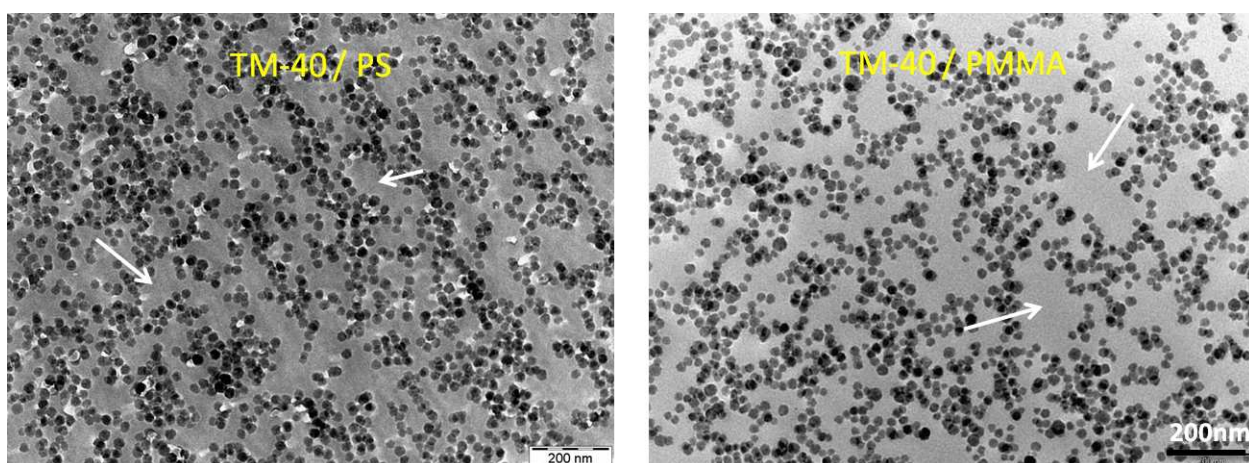


Figure 2.34 – Clichés MET des **Ludox TM-40** dans la matrice **PS** (à gauche) et dans la matrice **PMMA** (à droite). Les flèches blanches indiquent les zones de polymères vides de charges.

matrice PS (à gauche) et dans la matrice PMMA (à droite). Les zones vides de charges (indiquées par des flèches) sont **plus grandes et plus hétérogènes dans le PMMA** que dans le PS, ce qui se traduit sur les courbes DXPA par un pic plus large aux valeurs de q plus petites. Cet effet est présent pour les deux types de Ludox (TM-40 et LS).

2.6.1.3 Influence de la masse molaire de la matrice

L'influence de la masse molaire de la matrice sur la dispersion des charges a été étudiée. Pour la matrice PS, nous avons préparé des nanocomposites chargés à 5%v/v et 15%v/v en silice Nissan à partir de quatre masses molaires de matrices : 138, 315, 430 et 1777 kg.mol⁻¹. Pour la matrice PMMA, nous avons utilisé des polymères de masses molaires 120, 350 et 996 kg.mol⁻¹.

La matrice Polystyrène. La figure 2.35 présente les spectres DXPA (à gauche) et les facteurs de structure (à droite) pour des systèmes **Nissan/PS** pour différentes masses molaires : de 138, 315, 430 et 1777 kg.mol⁻¹.

Aux faibles fractions volumiques, la modélisation permet de déterminer les nombres d'agrégation N_{agg} et les dimensions fractales D_f pour chaque cas. La figure 2.36 présente les résultats.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus sont très proches quelque soit la masse molaire de la matrice : les nombres d'agrégation sont compris entre 9 et 12 et les dimensions fractales entre 1.8 et 1.9. Dans le cas de la masse de 1777 kg.mol⁻¹, la remontée aux petits q est plus forte ($> 10^6$ cm⁻¹) due à la présence de plus gros agrégats. Les images de microscopie (figure 2.38 en bas) montrent la coexistence entre petits et gros agrégats.

Aux fortes fractions volumiques, les facteurs de structure présentent un pic caractéristique d'un ordre au sein des échantillons. L'évolution de la position du pic en fonction de la masse molaire est présentée figure 2.37. Ce pic varie en $M_w^{-0.3}$.

La figure 2.38 présente les images MET des différents systèmes. Elles confirment les résultats obtenus par DXPA. Les gros agrégats sont clairement visibles dans le cas 1777 kg.mol⁻¹ à 15%v/v. Ainsi, la taille de la matrice PS ne modifie la dispersion que lorsque la masse molaire est très élevée.

La matrice Polyméthylméthacrylate. La figure 2.39 présente les facteurs de structure $S(q)$ pour trois masses différentes (120, 350 et 996 kg.mol⁻¹) et plusieurs fractions volumiques en silice (entre 5% et 30%v/v).

Sur ces spectres, un pic apparaît lorsque l'on augmente la fraction volumique en charges et ce quelle que soit la masse molaire de la matrice. L'évolution de la position de ce pic en

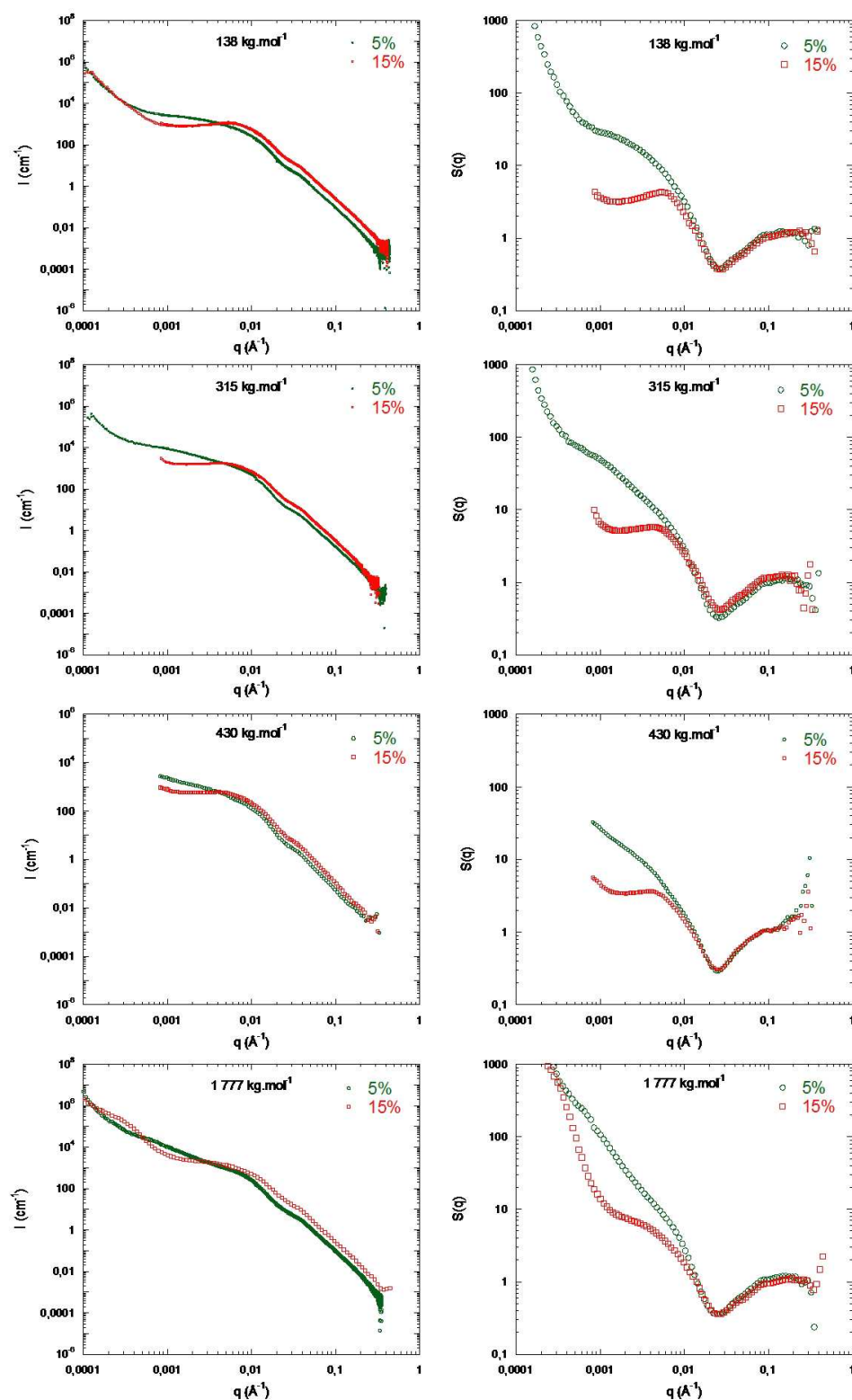


Figure 2.35 – Influence de la masse molaire de la matrice dans des nanocomposites Nissan/PS. A gauche, intensité diffusée pour des nanocomposites chargés à 5%v/v et à 15%v/v pour différentes masses molaires. De haut en bas : 138, 315, 430 et 1777 kg.mol⁻¹. A droite, facteurs de structure obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des billes primaires. 87

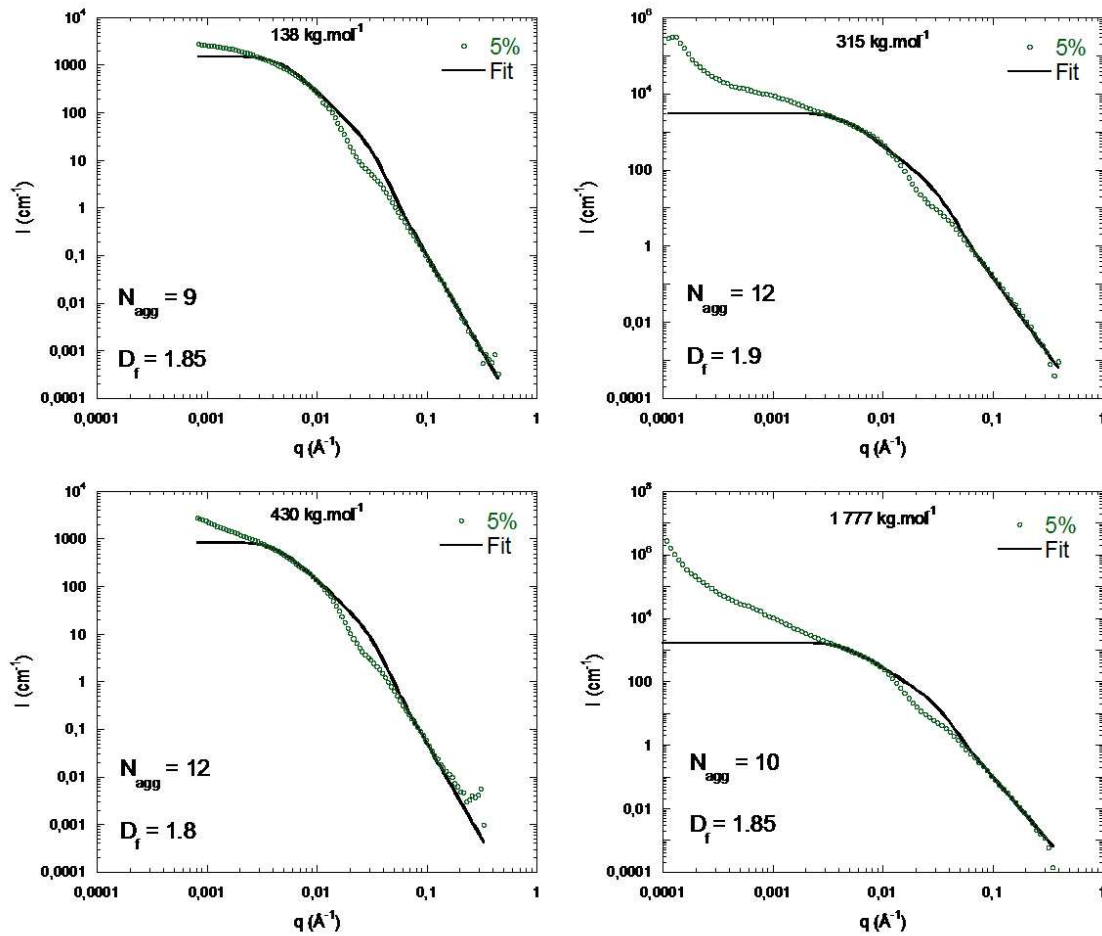


Figure 2.36 – Modélisation du facteur de forme de l'agrégat aux faibles concentrations en particules Nissan (5%v/v) pour différentes masses molaires de PS. Le trait plein noir correspond à la modélisation.

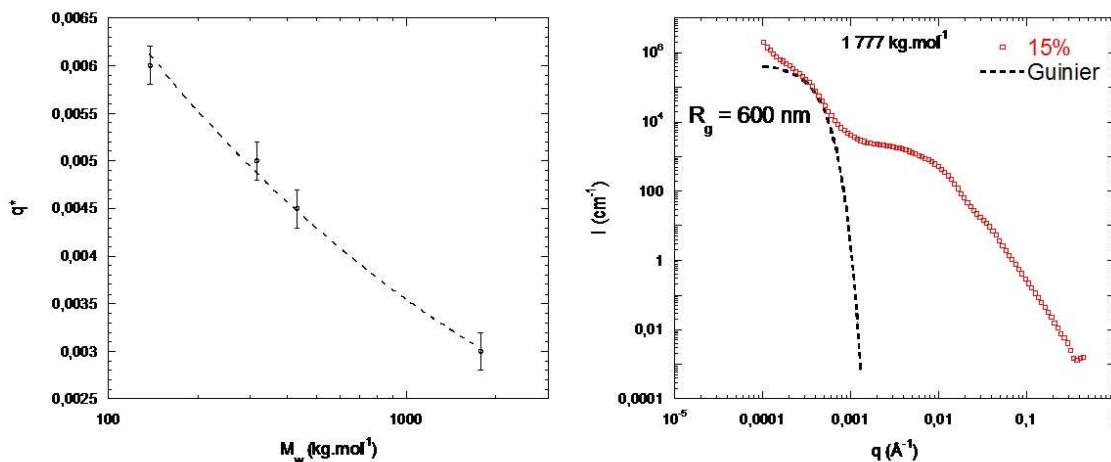


Figure 2.37 – A gauche, évolution de la position du pic en fonction de la masse molaire de la matrice : $q^* \propto M_w^{-0.3}$. A droite, détermination, dans le régime de Guinier, de la taille des gros agrégats pour le cas 1777 kg.mol^{-1} 15% : le rayon est d'environ 600 nm.

fonction de la concentration pour les trois masses est représentée en figure 2.40.

Les positions des pics en fonction de la concentration en silice sont toujours plus faibles pour la matrice de 350 kg.mol^{-1} et sont très proches pour les deux autres masses. La taille caractéristique du système est donc plus grande dans la matrice de 350 kg.mol^{-1} . De plus l'évolution des pics varie en $\Phi^{0.61}$ à 120 kg.mol^{-1} , en $\Phi^{0.85}$ à 350 kg.mol^{-1} et en $\Phi^{0.4}$ à 996 kg.mol^{-1} . De ces valeurs il est délicat de conclure sur une influence de la masse molaire sur la dispersion des charges dans une matrice PMMA.

2.6.2 Effet de taille

Nous avons comparé les particules Nissan et Ludox LS (de tailles équivalentes) avec les particules Ludox TM-40 (de tailles plus élevées).

2.6.2.1 Faibles fractions volumiques

Les tableaux 2.4 et 2.5 récapitulent le nombre d'agrégation et la dimension fractale des agrégats aux faibles concentrations pour, respectivement, les systèmes Nissan/Ludox TM-40 et les systèmes Ludox LS/Ludox TM-40.

Dans la matrice PS, les Nissan et LS sont plus agrégées que les Ludox TM-40 et leurs dimensions fractales sont plus élevées. Par contre, dans la matrice PMMA, les nombres d'agrégation sont identiques et les dimensions fractales sont plus faibles pour les TM-40. Lorsque

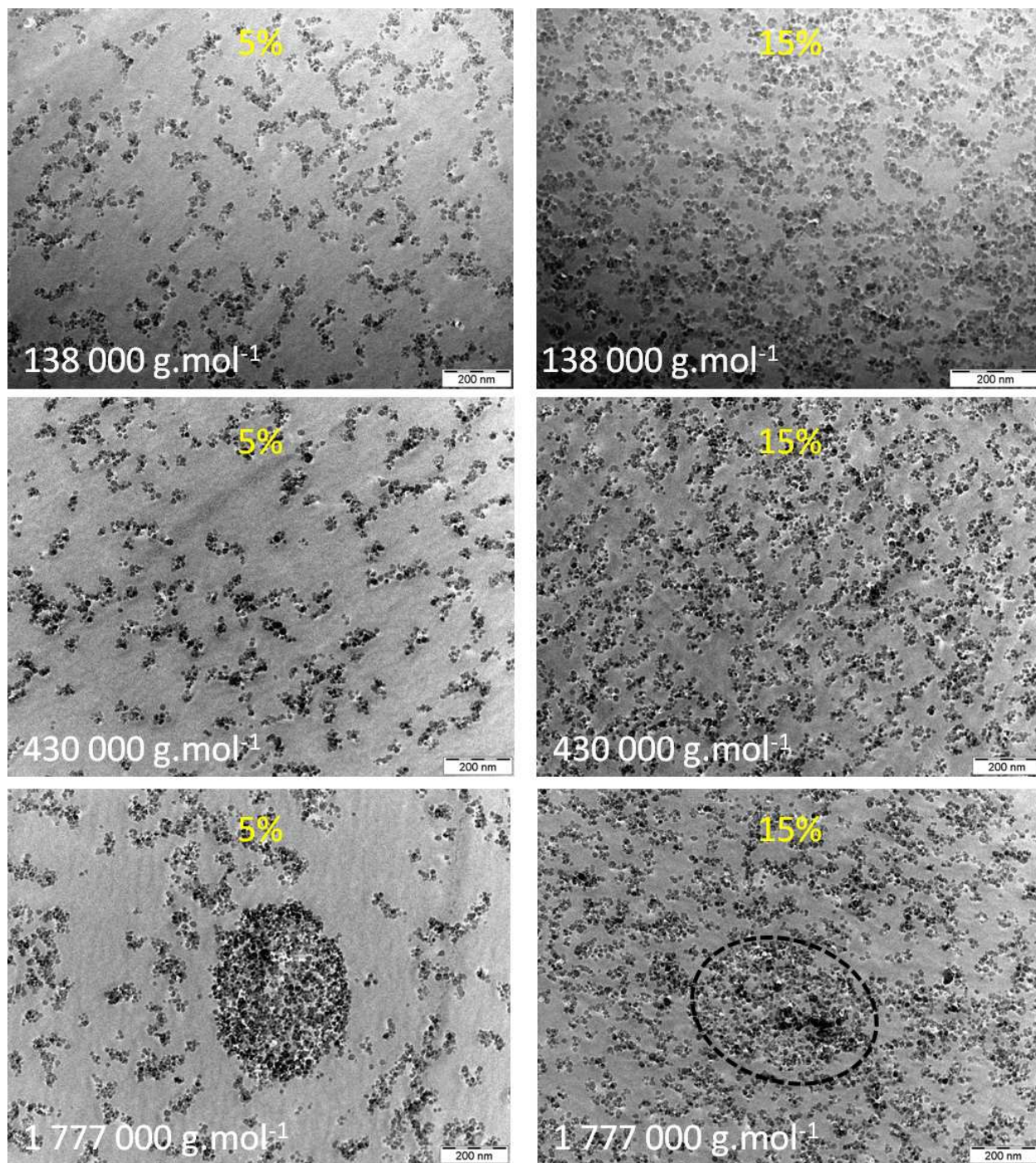


Figure 2.38 – Images TEM illustrant l'influence de la masse molaire sur la dispersion dans des nanocomposites **Nissan/PS**. A gauche, 5%v/v en silice. A droite, 15%v/v en silice. De haut en bas, 138, 430 et 1777 kg.mol⁻¹. La masse molaire de 315 kg.mol⁻¹ n'a pas été observée.

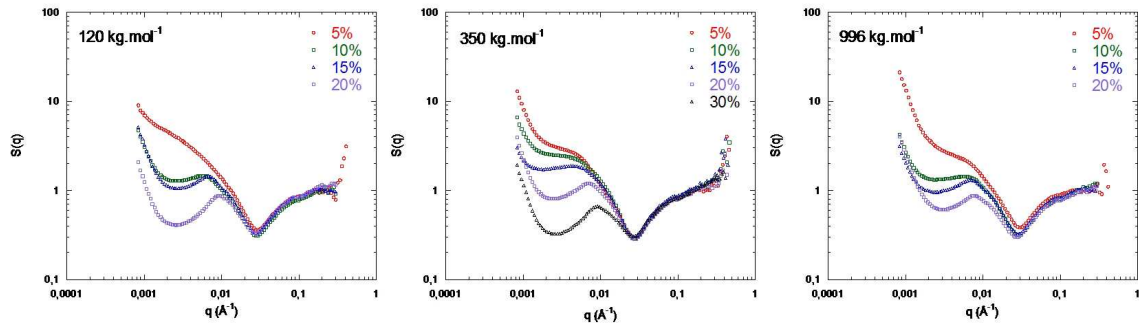


Figure 2.39 – Facteurs de structure obtenus en divisant l'intensité par le facteur de forme des billes primaires pour trois masses différentes (120, 350 et 996 kg.mol^{-1}) et plusieurs fractions volumiques en silice pour des nanocomposites Nissan/PMMA (ID02-ESRF).

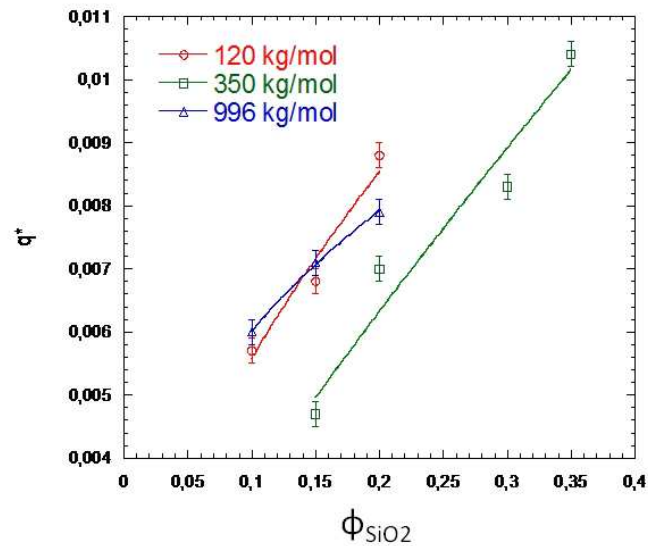


Figure 2.40 – Evolution de la position du pic en fonction de la fraction volumique en silice pour trois masses molaires de PMMA : 120, 350 et 996 kg.mol^{-1} . Cette évolution est en $\Phi^{0.61}$ à 120 kg.mol^{-1} , en $\Phi^{0.85}$ à 350 kg.mol^{-1} et en $\Phi^{0.4}$ à 996 kg.mol^{-1} (traits pleins).

	$R(\text{\AA})$	PS		PMMA	
		N_{agg}	D_f	N_{agg}	D_f
Nissan	59	10	1.85	3.5	1.7
TM-40	138	5	1.6	5	1.1

Table 2.4 – Effet de la taille : comparaison du nombre d'agrégation et de la dimension fractale entre les particules Nissan et les Ludox TM-40.

		PS		PMMA	
	$R(\text{\AA})$	N_{agg}	d_f	N_{agg}	d_f
LS	74	12	2.2	5	1.6
TM-40	138	5	1.6	5	1.1

Table 2.5 – Effet de la taille : comparaison du nombre d'agrégation et de la dimension fractale entre les particules Ludox LS et les Ludox TM-40.

l'interaction charge/polymère est faible, les petites particules s'agrègent plus que les grosses et forment des agrégats plus denses. Au contraire, lorsque l'interaction charge/polymère est forte, la taille des particules primaires ne semblent pas influencer le nombre d'agrégation. Seule la dimension fractale est plus faible dans le cas des particules plus grosses.

La figure 2.41 présente les facteurs de structure des différents systèmes en fonction de la taille des particules dans les deux matrices (à gauche le PMMA, à droite le PS). Ces facteurs de structure sont obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme de l'agrégat modélisé précédemment (voir 2.4.1.1 et 2.5.1.1). Les courbes des petites particules (Nissan et

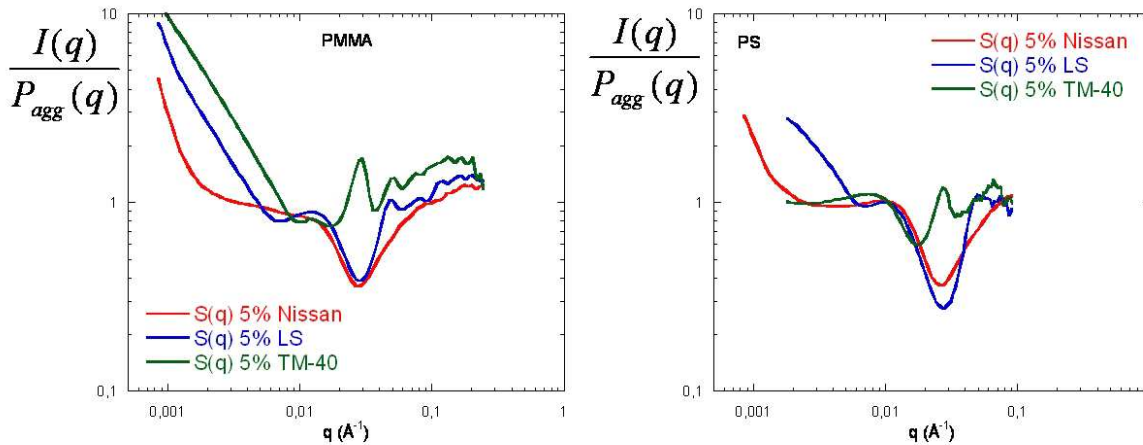


Figure 2.41 – Facteurs de structure des différents systèmes aux faibles fractions volumiques (5%) en fonction de la taille des particules dans les deux matrices (à gauche dans la matrice PMMA, à droite dans la matrice PS). Ces facteurs de structure sont obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des agrégats modélisés précédemment. Un trou de corrélation à $q=0.026\text{\AA}^{-1}$ est visible pour les petites particules Nissan et LS.

LS) présentent un trou de corrélation très marqué aux q intermédiaires ($q=0.026\text{\AA}^{-1}$) dans les deux matrices polymères. Ce trou provient du potentiel d'interaction entre les particules primaires au contact au sein d'un agrégat : il rend ainsi compte de leur force d'interaction dans l'agrégat. Ce trou de corrélation est absent ou peu visible dans les systèmes Ludox TM-40 (courbes vertes). L'interaction charge/charge est plus forte lorsque les particules sont

petites et ce quel que soit la nature de la matrice.

Ainsi la taille des particules, aux faibles fractions volumiques, influence la qualité de la dispersion : lorsque l'interaction charge/polymère est faible (matrice PS) les petites particules s'agrègent plus et forment des agrégats plus denses et lorsque cette interaction est plus forte (matrice PMMA), la taille n'influence pas l'état d'aggrégation, seule la dimension fractale diminue. De plus, l'interaction charge/charge est plus forte pour les petites particules.

2.6.2.2 Fortes fractions volumiques

Comme en régime dilué, la figure 2.42 présente les facteurs de structure pour les différents systèmes chargés à 20% en fonction de la taille des particules dans les deux matrices polymères.

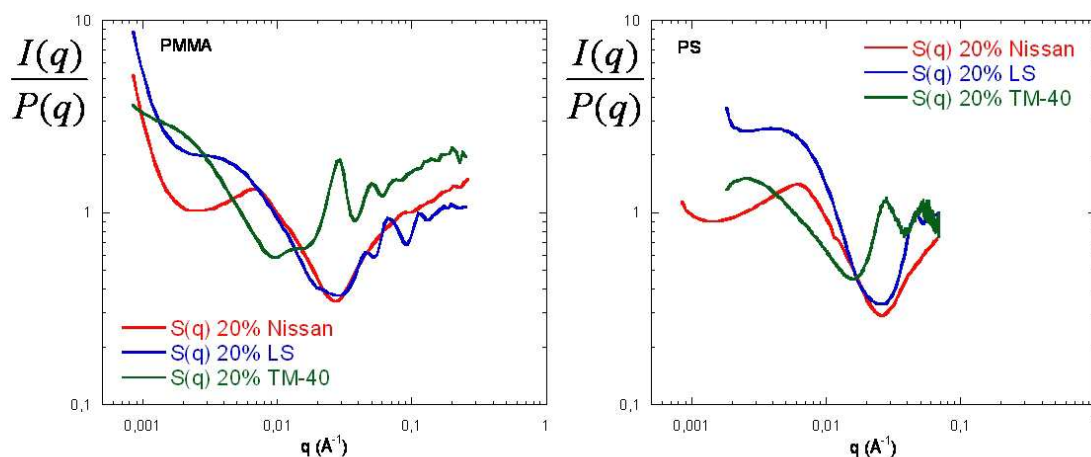


Figure 2.42 – Facteurs de structure des différents systèmes aux fortes fractions volumiques (20%) en fonction de la taille des particules dans les deux matrices (à gauche dans la matrice PMMA, à droite dans la matrice PS). Ces facteurs de structure sont obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des billes primaires modélisés précédemment.

Les systèmes Nissan et LS présentent un trou de corrélation caractéristique de la force de contact entre les particules primaires au sein de l'agrégat. Ce trou est présent dans les systèmes TM-40 mais est moins marqué. Aux petites valeurs de q , un pic est visible sur toutes les courbes. La position de ce pic est aux plus grandes valeurs de q pour les petites particules donc la distance caractéristique est plus faible dans ces systèmes. De plus, ce pic est très marqué dans le cas des Nissan et beaucoup plus large pour les TM-40 et les LS. La notion d'ordre est donc plus prononcée pour les particules Nissan où le réseau de charges est marqué et présente une maille assez homogène en taille. Dans les autres cas, **le réseau formé est plus hétérogène en tailles.**

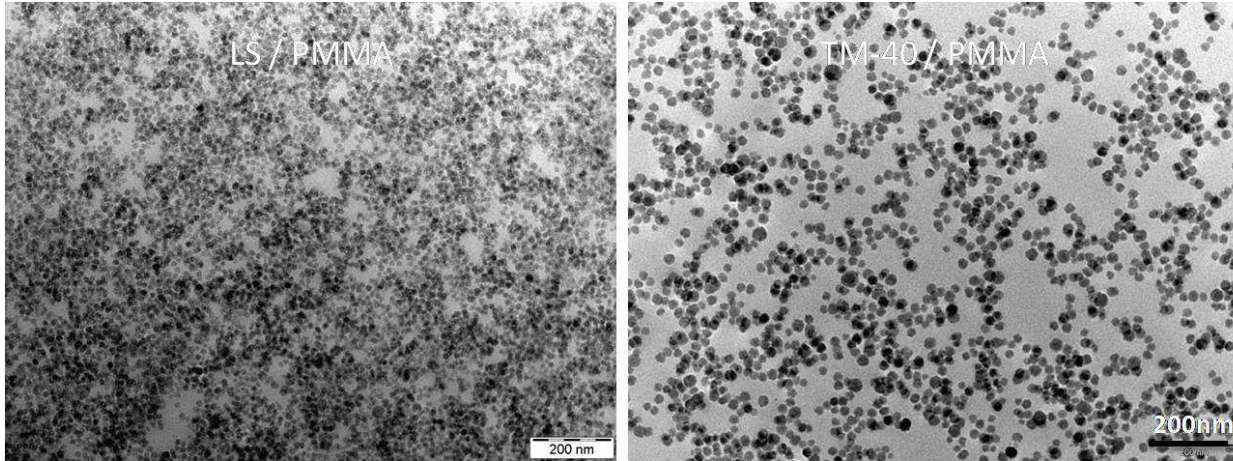


Figure 2.43 – Clichés MET des systèmes LS (à gauche) et TM-40 (à droite) dans une matrice PMMA ($\Phi_{SiO_2} = 0.15$).

La figure 2.43 montre les clichés MET des systèmes LS (à gauche) et TM-40 (à droite) dans une matrice PMMA chargés à 15%. La taille caractéristique mesurée en DXPA correspond aux zones de polymère vides en particules appelées mailles du réseau. Sur ces images la maille pour les LS est plus petite que celle des TM-40. Si le réseau se forme à partir d'agrégats peu denses, la taille de la maille sera plus grande qu'à partir d'agrégats denses.

2.6.3 Effet de la polydispersité

Pour étudier l'effet de la polydispersité, nous avons comparé les particules Nissan et les particules Ludox LS. Ces particules sont de même taille mais les LS sont plus monodisperses en taille ($\sigma = 0.16$) que les Nissan ($\sigma = 0.34$). La polydispersité n'influence pas le nombre

			PS		PMMA	
	R	σ	N_{agg}	D_f	N_{agg}	D_f
LS	74	0.16	12	2.2	5	1.6
Nissan	59	0.34	10	1.85	3.5	1.7

Table 2.6 – Nombre d'agrégation et dimension fractale pour les systèmes Nissan et LS chargés à 5% dans une matrice PS et PMMA. Ces valeurs correspondent aux paramètres du modèle utilisé précédemment pour simuler le facteur de forme de l'agrégat.

d'agrégation et la dimension fractale : les valeurs entre les particules sont très proches. La polydispersité n'influe pas sur l'état de dispersion des charges, et ce quel que soit la nature de la matrice. Dans tous les cas, les particules s'assemblent en objets fractales dont les caractéristiques ne sont pas modifiées par la polydispersité des particules.

2.6.4 Influence des conditions de préparations

2.6.4.1 Comparaison avec la littérature

L'idée initiale de notre étude était de pouvoir disperser des particules de silice dans un polymère amorphe sans modifier la chimie de surface des particules. A priori la silice et le PS sont incompatibles à cause du peu d'interactions qu'ils ont entre eux. Néanmoins, notre étude structurale a montré que nos particules de silice se dispersaient de manière homogène sous forme de petits agrégats à faible concentration et formaient un réseau de charges connectées aux plus fortes concentrations. Ce résultat diffère de ce que l'on peut observer dans la littérature^{128,43}. La qualité de la dispersion des particules de silice dans un polymère amorphe dépend de beaucoup de paramètres expérimentaux qu'il faut contrôler (voir chapitre 1). Différents modes d'élaboration sont utilisés suivant la nature de la charge et du polymère et leurs choix dépendent fortement du système d'étude. Dans la littérature, différentes structurations des charges sont observées et diffèrent suivant le mode d'élaboration, la fraction volumique, la nature et la forme de la charge. Ceci pose la question du processus d'agrégation aboutissant aux différentes dispersions et de savoir quels sont les paramètres pertinents à considérer pour contrôler la dispersion (solvant utilisé, condition d'évaporation...).

Nous avons préparé nos nanocomposites par évaporation du solvant (DMAc) en optimisant les conditions de préparation (voir paragraphe 2.3). Dans la littérature, de nombreux systèmes nanocomposites sont étudiés mais peu sont constitués des mêmes éléments et peu sont préparés en utilisant le même mode opératoire. Dans notre cas, citons Bansal et al.¹²⁸ et Sen et al.⁴³ qui ont étudiés des systèmes identiques aux nôtres : des particules de silice **Nissan** dans du PS. Seule la nature du solvant utilisé change. Nous pouvons directement étudié l'influence des conditions de préparation en comparant leur dispersion à la nôtre. Leurs particules de silices sont initialement dispersées dans du MéthylEthylketone (MEK) et mélangées à du PS dissout également dans du MEK. L'évaporation du MEK se fait lentement à température ambiante. Ces auteurs observent la formation d'agrégats de plus en plus gros en augmentant la fraction volumique en silice. Sen et al. ont ensuite étudié l'influence du solvant et de la méthode de préparation pour améliorer la dispersion de Bansal et al. Il a ainsi été observé qu'en changeant la nature du solvant (le MEK a été remplacé par du THF) la taille des agglomérats était très différente (plus gros dans le THF). De même, en évaporant **plus vite** le solvant, ils ont constaté une meilleure dispersion de leurs particules. Ils ont également observé que les particules s'agrégeaient dans le mélange silice/solution de

[128] Bansal, A. ; Yang, H. ; Li, C. ; Cho, K. ; Benicewicz, B. C. ; Kumar, S. K. ; Schadler, L. S. *Nature Materials* **2005**, 4, 693

[43] Sen, S. ; Xie, Y. ; Bansal, A. ; Yang, H. ; Cho, K. ; Schadler, L. S. ; Kumar, S. K. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2007**, 141, 161–165

polymère en quelques heures. Il en ressort que **la nature de l'interaction solvant/charge conditionne la formation d'agrégats, que l'agrégation est un phénomène cinétique plus ou moins rapide, et que la vitesse d'évaporation fige le système dans un état d'agrégation donné.**

Dans notre cas, il a été observé que la cinétique d'agrégation dans le mélange silice/solution polymère était lente (plusieurs mois pour observer la sédimentation des particules) et que la vitesse d'évaporation du solvant était suffisamment rapide pour figer le système dans un état peu agrégé. **Le choix du solvant et la vitesse d'évaporation sont donc les paramètres clés qui conditionne la qualité de notre dispersion finale.**

Pour mieux comprendre le processus d'agrégation, nous avons suivi l'évolution de l'arrangement spatial des charges au cours de l'évaporation du solvant par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA).

2.6.4.2 Suivi cinétique du processus d'agrégation par DNPA

Le processus d'agrégation a été suivi par DNPA sur des nanocomposites chargés (à la fin de l'étape de séchage) à 5%v/v et 20%v/v en silice Nissan. Il s'agit de prélever à différents temps d'évaporation de la solution nanocomposite et de mesurer par DNPA l'organisation spatiale des charges à cet instant. L'évolution au cours du séchage de la structure nous renseignera sur le processus régissant la dispersion finale et de comprendre comment s'organisent les charges dans la matrice. A chaque prélèvement nous décrirons l'aspect visuel de la solution.

La figure 2.44 présente les courbes DNPA du systèmes Nissan chargés à 5%v/v et 20%v/v à différents temps de séchage (0, 1, 2, 2'40 et 4 heures pour le 5%v/v et 0, 1 et 2'20 heures pour le 20%v/v). A gauche sont représentées les courbes d'intensités diffusées en fonction du vecteur de diffusion q pour les différents prélèvements et à droite les facteurs de structure $S(q)$. Nous observons que le pic de structure se déplace à plus grande valeur de q au cours du séchage pour ensuite repartir à plus petit q . Ceci nous indique que les particules primaires se rapprochent les unes des autres au début du séchage, puis s'agrègent pour former de petits agrégats. La structure finale semble se former au bout de 4 heures de séchage lorsque l'échantillon devient très visqueux.

A partir de la position du pic et de la fraction volumique en silice, nous pouvons déterminer le nombre d'agrégation des agrégats, c'est à dire le nombre de particules primaires constituant l'agrégat par la formule⁴⁵ :

$$N_{agg} = \left(\frac{2\pi}{q_{max}}\right)^3 \cdot \frac{\Phi_{si}}{V_{si}} \quad (2.8)$$

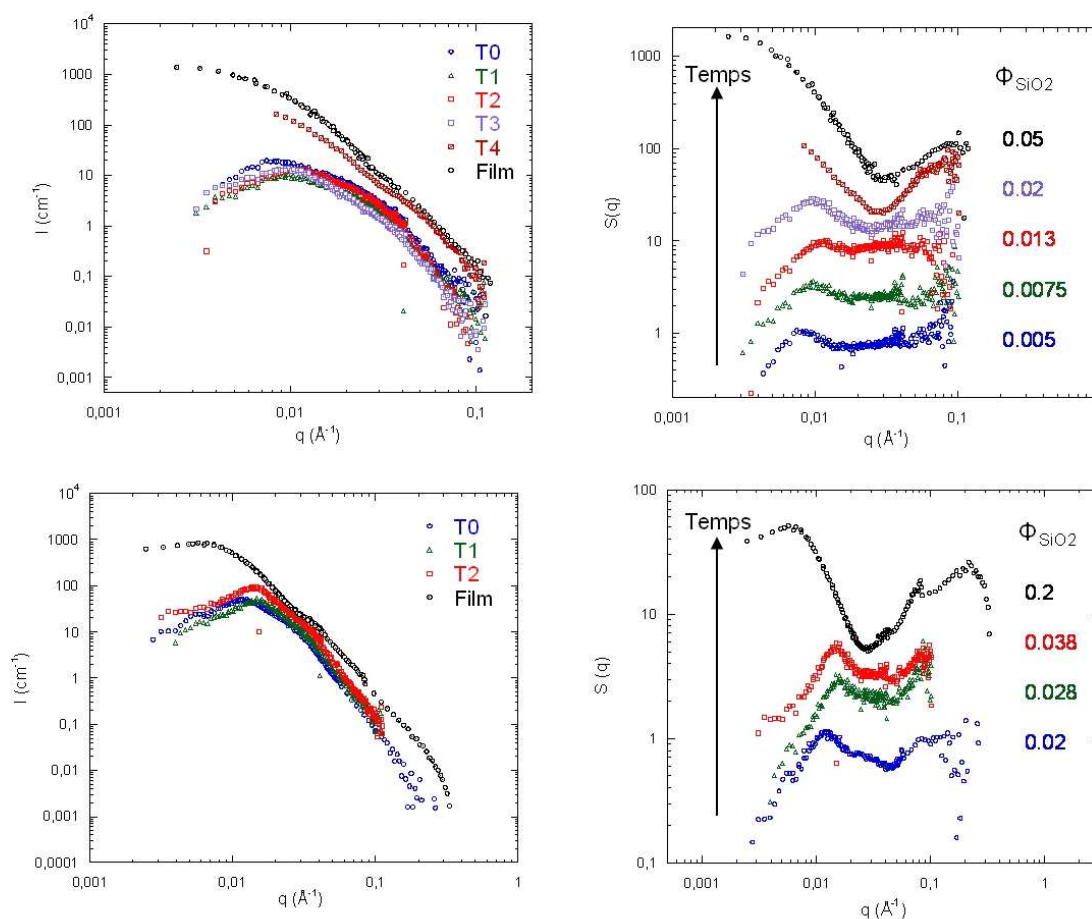


Figure 2.44 – Suivi cinétique du processus d'agrégation pour le système **Nissan/PS** (5% en haut et 20% en bas). A gauche est représentée l'intensité en fonction du vecteur de diffusion q , à droite sont représentés les facteurs de structure $S(q)$ pour différents temps d'évaporation. La fraction volumique en charges pour chaque prélèvement est indiquée à côté des courbes. Les courbes $S(q)$ ont été décalées les unes des autres pour plus de clarté. (PAXY-LLB)

où Φ_{Si} est la fraction volumique en particule de silice et V_{Si} le volume d'une particule primaire

Les résultats pour les échantillons 5%v/v et 20%v/v sont présentés dans le tableau 2.7.

5%				
	Φ_{Si}	q_{max}	N_{agg}	aspect
T0	0.005	0.008	1.7	liquide
T1	0.0075	0.0094	1.4	liquide
T2	0.013	0.0111	1.1	liquide
T3	0.02	0.00978	2.5	visqueux/gel
T4				gel

20%				
	Φ_{Si}	q_{max}	N_{agg}	aspect
T0	0.02	0.012	2	liquide
T1	0.028	0.0156	1.3	liquide
T2	0.039	0.0146	2.2	visqueux/gel

Table 2.7 – Données en fonction du temps d'évaporation du solvant.

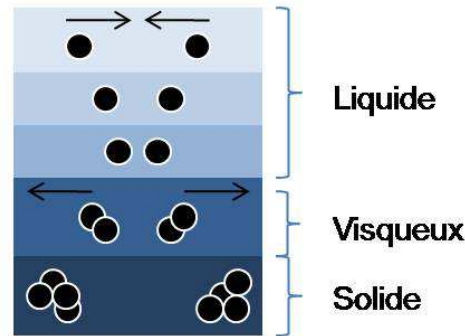


Figure 2.45 – Schéma du processus d'agrégation lors de l'étape d'évaporation du solvant : au début de l'évaporation les particules se rapprochent puis s'agrègent à cause de l'attraction de Van der Waals, au final le nombre d'agrégation est fixé lorsque le film devient solide et fige l'état d'agrégation.

L'évaporation du solvant entraîne une concentration en particules de silice, le système devient plus dense. Dans un premier temps, les particules primaires se rapprochent (le pic se déplace à plus grande valeur de q) pour ensuite s'agréger en petits agrégats. La dispersion finale est obtenue lorsque l'échantillon devient solide, où la viscosité devient très importante (voir le schéma 2.45). Les particules ne diffusent plus les unes vers les autres, l'état d'agrégation est ainsi figé. En évaporant le solvant, les interactions répulsives laissent place aux attractions type Van der Waals toujours présentes. Lorsque les agrégats se forment, ils sont entourés de polymère qui va avoir tendance à geler l'agrégation de la silice.

Les modèles théoriques d'agrégation, DLCA (*Diffusion-Limited Clusters Aggregation*) et RLCA (*Reaction-Limited Clusters Aggregation*), permettent de simuler le type de croissance⁵⁵ des agrégats. Ces modèles prédisent la structure et la cinétique d'agrégation de particules qui s'agrègent sous l'effet d'un potentiel d'interaction attractif de portée limitée. Les particules colloïdales diffusent et, à terme, se rencontrent. Dans le mécanisme DLCA la cinétique d'agrégation est alors limitée par le temps que prend l'agrégat pour diffuser dans le milieu vers une autre particule ou un autre agrégat, la dimension fractale est proche de 1.7. Dans le mécanisme RLCA, la vitesse d'agrégation n'est, cette fois-ci, pas limitée par la diffusion mais par le temps que prend l'agrégat à former un pont. La dimension fractale sera alors proche de 2.1. Expérimentalement, la dimension fractale de nos agrégats varie de 1.1 à 2.2 avec des valeurs proches de 1.7. La formation de ces agrégats semble suivre le mécanisme DLCA mais il est à combiner avec **l'évaporation rapide du solvant qui fige l'agrégation du système**. Ainsi c'est la compétition entre ces deux mécanismes qui va définir le nombre d'agrégation final.

2.7 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié la structuration de différentes charges dans deux matrices polymères (PS et PMMA). Trois types de particules de silice, de tailles et de polydispersités différentes, ont été utilisées et ont été caractérisées par DXPA. La connaissance de l'organisation spatiale de ces particules dans les matrices polymères est nécessaire car elle constitue un paramètre important dans l'étude du renforcement mécanique dans les nanocomposites. La combinaison de deux techniques complémentaires (la diffusion des rayons X aux petits angles et la microscopie électronique en transmission) a permis de finement caractériser la dispersion des charges dans les différents nanocomposites. Les points importants de cette étude sont :

1. Quelque soit le type de charge ou la nature de la matrice la dispersion a pu être étudiée **sur plusieurs échelles d'observations**.
2. Une **transition structurale** a été mise en évidence suivant la fraction volumique en charge.
3. Aux **faibles fractions volumiques**, les particules primaires s'assemblent en **petits agrégats non connectés entre eux**. Ils sont un peu allongés et dispersés de manière homogène dans les matrices polymères. Le nombre d'agrégation et la dimension fractale des agrégats dépend de la nature de la matrice et de la taille des particules primaires. **Ces particules se dispersent mieux dans la matrice PMMA** lorsque l'interaction

charge/polymère est forte. Dans tous les cas, le rayon de giration de l'agrégat formé est identique quelque soit la taille des particules primaires.

4. Aux **fortes concentrations**, les particules forment un **réseau de charges connectées** dans l'ensemble de l'échantillon dont la distance caractéristique est la taille de la maille. La taille caractéristique du réseau apparaît clairement dans le cas des particules Nissan. La présence d'un pic de corrélation et son évolution en $\Phi^{0.8}$ prouvent la formation d'un réseau percolant. Les images de microscopie viennent confirmer ces observations. Pour les systèmes Ludox, la connectivité est observable mais est moins évidente : le pic de corrélation est visible mais est moins marqué mais plus larges. **Les tailles de mailles observées sont plus hétérogènes** et expliquent que les spectres DXPA ne présentent pas de pics marqués. De plus, **la taille de la maille est plus petite dans la matrice PS et avec les petites particules** : la taille de la maille dépend de la taille des particules primaires.
5. L'interaction charge/charge est plus forte dans les systèmes constitués de petites particules (Nissan et LS).
6. La nature de l'interaction charge/polymère couplée à un effet de taille conditionnent la dispersion finale des particules dans la matrice polymère.
7. Les dispersions que nous observons diffèrent de ce que l'on peut observer dans la littérature pour le PS^{128,43} et pour le PMMA¹²⁹. **Les mécanismes d'agrégation dépendent des conditions de préparation des nanocomposites et du solvant utilisé.**
8. Le processus d'agrégation a été suivi par DNPA. Au cours de l'évaporation du solvant les particules primaires se rapprochent et forment des petits agrégats par interactions de Van der Waals lorsque le milieu se densifie. Lorsque l'échantillon devient solide (c'est à dire qu'une grande partie du solvant s'est évaporée) l'état d'agrégation se fige et n'évolue plus. La dispersion finale dépend ainsi des attractions de Van der Waals qui agrègent les particules et de l'évaporation rapide du solvant qui **gèle le système dans un état d'agrégation peu avancé.**

[129] Etienne, S.; Becker, C.; Ruch, D.; Grignard, B.; Cartigny, G.; Detrembleur, C.; Calberg, C.; Jerome, R. *Journal of thermal analysis and calorimetry* **2007**, 87, 101–104

CHAPITRE III

Chapitre 3

Propriétés mécaniques des nanocomposites

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats sur les propriétés mécaniques des différents nanocomposites dont la structuration des charges a été caractérisée au chapitre 2. L'introduction de charges dans une matrice améliore considérablement les propriétés d'usage des polymères, avec notamment une élévation de leur module élastique. Rappelons que les chaînes ne sont pas réticulées mais seulement enchevêtrées avec un nombre entre enchevêtrements variable dépendant de la masse (de 7 à 100) et qu'elles ne sont pas liées aux particules. Nous avons étudié le comportement mécanique :

- Aux faibles déformations par rhéologie oscillatoire, sous déformation imposée : en géométrie plan/plan (Arès) et par analyse mécanique dynamique (DMA).
- Aux fortes déformations par des tests mécaniques d'étirement uniaxial à gradients de vitesse constants (définissant un temps pour la relaxation des chaînes) , de relaxation des contraintes après étirement et par des cycles de déformation.

Pour plus de clarté, l'ensemble de ces techniques est présenté en annexe C. Ces expériences permettent d'étudier la réponse viscoélastique des nanocomposites dans une large gamme de déformation et de mettre en évidence différents modes de relaxation. Notre objectif est de quantifier l'influence des charges sur les propriétés mécaniques des polymères.

3.1 Introduction

Les différentes caractérisations structurales effectuées au chapitre 2 ont permis de bien connaître la qualité de la dispersion des charges dans les différentes matrices polymère en fonction de la fraction volumique, du type de charge et de la nature de la matrice. Dans le cas des systèmes Nissan (PS et PMMA) une transition non connectivité/connectivité

a été observée : aux faibles concentrations, de petits agrégats sont observés et aux fortes concentrations un réseau de charges connectées se forme. Dans le cas des particules Ludox (TM-40 et LS), cette transition est moins évidente : des agrégats sont toujours observés aux faibles concentrations mais, en régime concentré, la distance caractéristique mesurée est plus hétérogène. Cette connaissance de la dispersion des charges dans les différentes matrices est importante pour interpréter les propriétés mécaniques des différents nanocomposites.

L'interprétation du renforcement dépend de plusieurs paramètres comme la fraction volumique, la structuration des charges, la nature de la matrice, la gamme de déformation et les temps caractéristiques de sollicitation (pulsation, fréquence ou gradient de vitesse de traction). Dans ce chapitre, les résultats seront présentés de la manière suivante : nous nous focaliserons tout d'abord sur les systèmes Nissan et présenterons les résultats en fonction du taux de déformation appliqué. Ensuite, nous aborderons les autres systèmes (Ludox LS et TM-40) pour discuter de l'effet de taille sur les propriétés des nanocomposites.

3.2 Les systèmes nanocomposites Nissan

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux nanocomposites chargés par les particules de silices **Nissan**. Les propriétés mécaniques ont été étudiées aux faibles déformations par spectrométrie mécanique (rhéologie plan/plan et analyse mécanique dynamique) et aux fortes déformations par traction uniaxiale. Des expériences de relaxation des contraintes et de cycles de déformation ont également été menées. Les résultats seront discutés en fonction de la nature de la matrice (PS ou PMMA), de la fraction volumique en silice et des conditions de sollicitation mécaniques (vitesse de déformation, température...).

3.2.1 Faibles déformations

Trois différentes expériences de rhéologie vont permettre de caractériser les échantillons, pour de faibles déformations, en mesurant les variations de leurs modules élastiques avec la fraction volumique en silice.

3.2.1.1 Rhéologie plan/plan

La figure 3.1 présente les modules de conservation G' et de perte G'' de nanocomposites Nissan/PS de masse molaire 280 kg.mol^{-1} obtenus en rhéologie plan/plan pour différentes fractions volumiques en silice (0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5%v/v). En figure 3.2 sont présentés les coefficients a_{T/T_0} utilisés pour la superposition temps/température en fonction de la température pour les différents nanocomposites de 0% à 5% en silice. Toutes les courbes

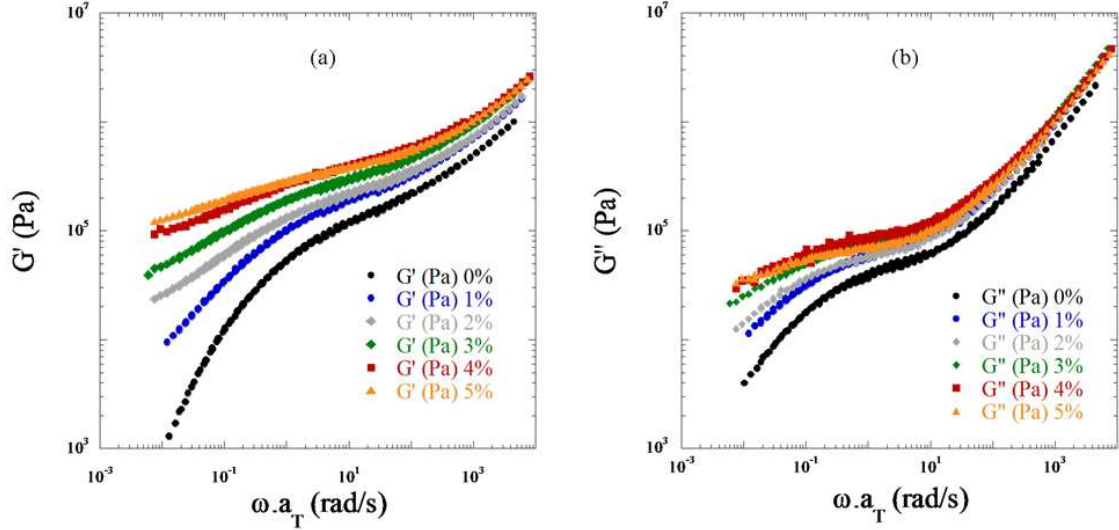


Figure 3.1 – Modules élastique G' (à gauche) et de perte G'' (à droite) de nanocomposites **Nissan/PS** pour différentes fractions volumiques en silice (0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5%v/v). Le principe de superposition temps/température a été appliqué à une température de référence de 143°C.

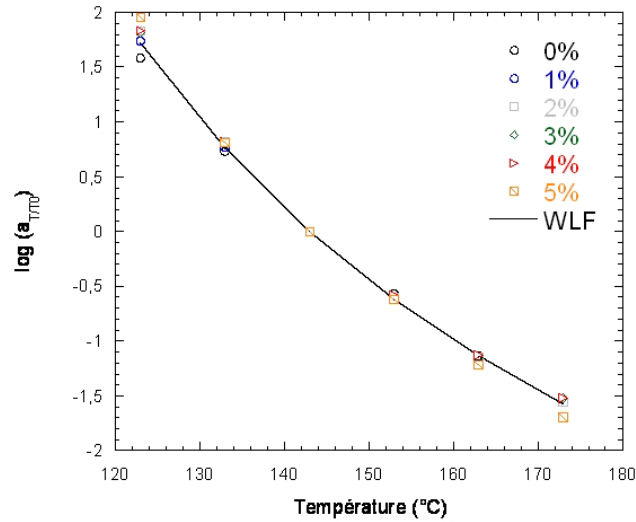


Figure 3.2 – Coefficients a_{T/T_0} appliqués en fonction de la température pour la superposition temps/température. La température de référence est 143°C. Le trait plein noir correspond à la loi WLF avec comme coefficients $C1=6.72$ et $C2=98.03^\circ\text{C}$.

se superposent et se modélisent bien avec la loi WLF³⁰ avec les coefficients $C1=6.72$ et $C2=98.03^\circ\text{C}$ (trait plein noir sur la figure 3.2).

Le polymère non chargé. Pour l'échantillon référence (0%), nous observons le comportement classique pour un polymère linéaire (voir figure 3.3 à gauche).

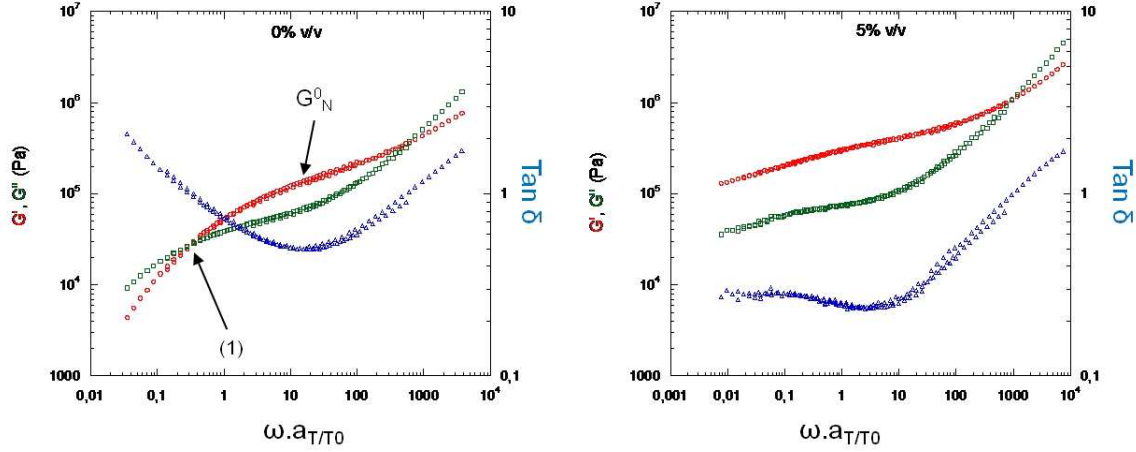


Figure 3.3 – G' , G'' et $\text{Tan}\delta$ pour le polymère non chargé (0% à gauche) et pour un nanocomposite Nissan/PS chargé à 5%v/v. La flèche (1) indique le point d'intersection du G' et G'' à 0.35 rad/s. La valeur du G_N^0 est indiquée par la deuxième flèche qui correspond au minimum de $\text{Tan}\delta$.

A haute fréquence, les modules G' et G'' se superposent et la pente est en $\omega^{\frac{1}{2}}$ caractéristique du modèle de Rouse²⁸ :

$$G'(\omega) = G''(\omega) \propto \omega^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

Dans la zone intermédiaire, différents comportements apparaissent suivant la masse molaire du polymère. Aux fortes masses molaires, un plateau caoutchoutique apparaît où le module G' reste constant avec la fréquence. La hauteur du plateau caoutchoutique est directement liée à la masse entre enchevêtrements M_e et est défini par :

$$G_N^0 = \frac{4}{5} \frac{\rho \cdot RT}{M_e} \quad (3.2)$$

Dans notre cas, ce plateau est très peu marqué mais nous pouvons déterminer une valeur pour G_N^0 à $\omega=20$ rad/s. G_N^0 vaut $1.45 \cdot 10^5$ Pa et ρ vaut 1.05 g.cm^{-3} , ce qui aboutit à une masse entre enchevêtrements d'environ 20000 g.mol^{-1} . Dans la littérature, pour le polystyrène, M_e

[30] Williams, M. L. ; Landel, R. F. ; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701

[28] Rouse, P. E. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1272–1280

est d'environ 18000 g.mol^{-1} .

Aux faibles fréquences, quand ω décroît, G' quitte le plateau caoutchoutique et chute en une pente ω^2 et G'' chute en ω^1 . Un temps terminal peut être extrait à l'intersection des modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$: l'intersection se fait à 0.35 rad/s , ce qui donne un temps terminal τ_{ter} de 18 s (à 143°C) pour le polystyrène non chargé.

Les nanocomposites. Le principe de superposition temps/température s'applique également à nos résultats sur les nanocomposites chargés. A hautes fréquences, l'ajout des particules de silice ne modifie pas l'allure des courbes. Elles se superposent toutes en $\omega^{\frac{1}{2}}$.

Aux fréquences intermédiaires ($\omega.a_{T/T_0}=10 \text{ rad.s}^{-1}$), une augmentation des modules G' et G'' est observée. Ils augmentent lorsque nous augmentons la fraction volumique en silice.

Les plus grandes différences sont observées aux faibles fréquences ($\omega.a_{T/T_0} < 1 \text{ rad.s}^{-1}$) où les temps terminaux augmentent fortement lorsque l'on ajoute la silice. Pour les fractions volumiques les plus faibles, il apparaît encore une zone d'écoulement comme pour le polymère pur. Pour 1%v/v en silice, un comportement similaire à la référence non chargée est observé, le module G' augmente légèrement et un temps terminal peut encore être déduit de l'intersection du G' et du G'' ($\tau_{ter} \text{ 1\%}=104.7 \text{ s}$ à 143°C). A partir de 2% et 3%v/v en silice, les temps terminaux deviennent tellement grands qu'ils ne sont plus mesurables dans notre fenêtre d'observation expérimentale. Les modules G' et G'' ne se croisent plus et sont parallèles entre eux. A 5%v/v en silice (voir figure 3.3 à droite), le module G' tend vers un plateau dont la valeur est très élevée (10^5 Pa). La figure 3.3 rend bien compte des différences de module G' et de $\text{Tan}\delta$ entre le polymère non chargé et le nanocomposite chargé à 5%v/v. Sachant que la jonction entre les courbes de modules élastique et de perte est inversement proportionnelle au temps caractéristique de relaxation des chaînes du système considéré, on voit que l'ajout de charges dans une telle matrice amorphe a pour effet de ralentir les processus de relaxation au sein du film.

Pour mieux quantifier l'influence de la présence de charges renforçantes sur le comportement rhéologique, nous avons tracé le module relatif G'_r , défini comme le rapport entre le module G' du nanocomposite et celui de la matrice seule (figure 3.4 à gauche). Comme dit précédemment, on voit clairement que l'effet est majoritairement visible aux faibles fréquences où le module de la matrice a fortement décru.

Cette évolution est le signe du **passage d'une réponse visco-élastique à une réponse d'un solide élastique** dont la caractéristique, à terme, est l'apparition d'un plateau de G' aux faibles fréquences. Revenons aux courbes de $G'(\omega)$ et $g''(\omega)$. Deux types d'interprétations semblent possibles. La première est de simplement considérer qu'il y a une augmentation du temps terminal avec la fraction volumique Φ . Cependant, dès 2%v/v et surtout de 3 à 5%v/v,

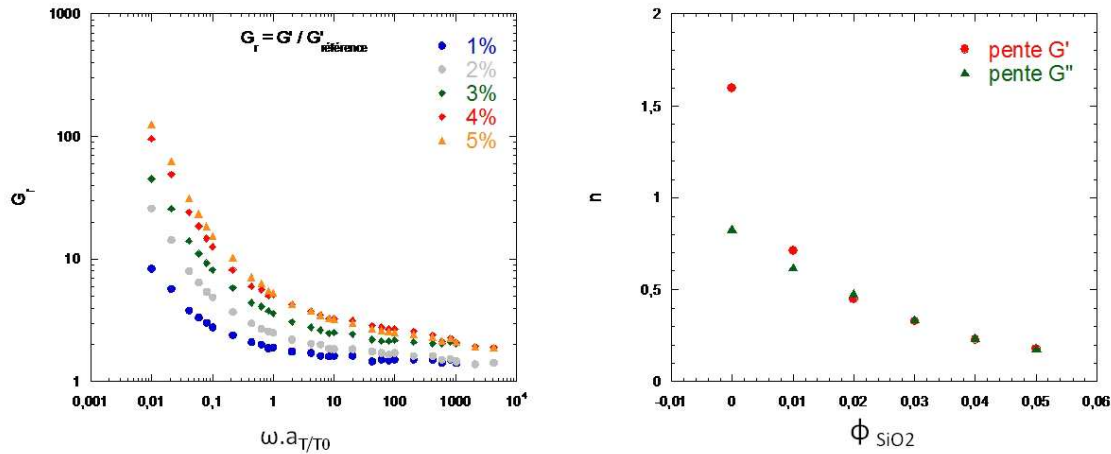


Figure 3.4 – A gauche, G_r en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques en silice. A droite, évolutions des pentes de G' et G'' aux basses fréquences en fonction de la fraction volumique.

les courbes semblent tendre vers un nouveau plateau élastique aux faibles fréquences. De plus, les courbes deviennent rectilignes dans une fenêtre de pulsation de plus en plus large et G' et G'' varie en ω^n . Si on détermine les valeurs des pentes de G' et G'' aux faibles fréquences (figure 3.4 à droite), on voit que les pentes deviennent parallèles pour une fraction volumique en nanoparticules comprise entre 3%v/v et 5%v/v de silice. Les courbes sont alors parallèles et le rapport entre G'' et G' est constant. Expérimentalement, nous trouvons que ce rapport (noté $\tan\delta$) correspond à la valeur de $\tan(n\pi/2)$. L'existence de cette valeur, combinée à la variation en ω^n , est caractéristique d'une transition de gélification de type percolation¹³⁰.

D'un point de vue technique, l'ARES en géométrie plan-plan convient parfaitement à l'étude d'échantillons qui ont tendance à fluer et à celle d'échantillons faiblement chargés. A partir du moment où les films deviennent très durs, c'est-à-dire lorsqu'ils sont plus chargés (dès 7%v/v dans notre cas), une autre géométrie d'expérience est plus adaptée : nous avons plutôt utilisé l'analyse mécanique dynamique pour les étudier.

3.2.1.2 Analyses mécaniques dynamiques (DMA)

Les évolutions du module élastique E' (à gauche) et du module de perte E'' (à droite) en fonction de la température sont présentées en figure 3.5 pour des fractions volumiques en silice de 0% à 20%v/v. Les mesures ont été effectuées à fréquence fixe (5 Hz) et à un taux de déformation imposé (0.1 %).

[130] Cassagnau, P. *Polymer* **2003**, 44, 2455–2462

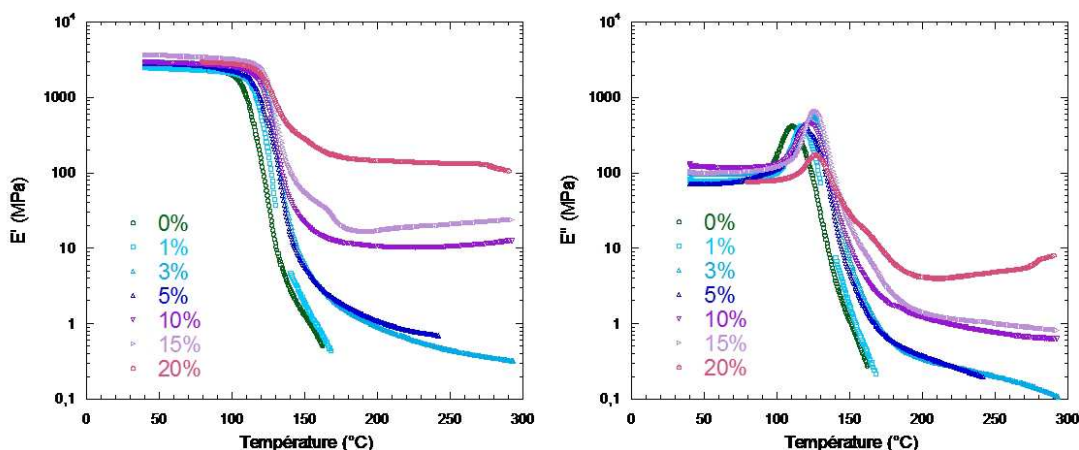


Figure 3.5 – Module élastique E' (à gauche) et module de perte E'' (à droite) de nanocomposites **Nissan/PS** pour différentes fractions volumiques en silice : 0%, 1%, 3%, 5%, 10%, 15% et 20% par analyse mécanique dynamique (DMA). La fréquence est de 5 Hz et le taux de déformation de 0.1%.

Le rapport $\tan \delta = E''/E'$, appelé facteur de perte, est présenté en figure 3.6.

Le polymère non chargé. Aux faibles températures, le module E' est constant et de valeur élevée (2600 MPa) caractéristique d'un polymère linéaire à l'état vitreux (courbe verte sur la figure 3.5).

En augmentant la température, une chute du module E' de plusieurs ordres de grandeurs est observée avec, dans le même temps, l'apparition d'un maximum sur la courbe E'' : c'est le passage de la transition vitreuse, il s'agit de la relaxation principale α où les chaînes deviennent mobiles. Ensuite, le module E' atteint une valeur faible, entre 10 MPa et 0.1 MPa, correspondant au plateau caoutchoutique.

Aux plus hautes températures, le module n'est plus mesurable au dessus de 160°C : le module élastique résiduel est trop faible pour maintenir la cohésion de l'échantillon, le polymère s'écoule.

Au niveau de la $\tan \delta$, le passage de la transition vitreuse se caractérise par un maximum. Ce maximum est, dans notre cas, assez large à cause de la présence de solvant résiduel dans l'échantillon. Pour la suite, la température de transition α , appelée T_α , sera prise comme étant la température à laquelle $\tan \delta$ est maximum.

Les nanocomposites. Aux faibles températures, le comportement mécanique des nanocomposites est identique à celui du polymère non chargé : le module E' est constant à environ 2600 MPa et l'ajout de silice n'a pas d'influence sur le renforcement dans l'état vitreux. En

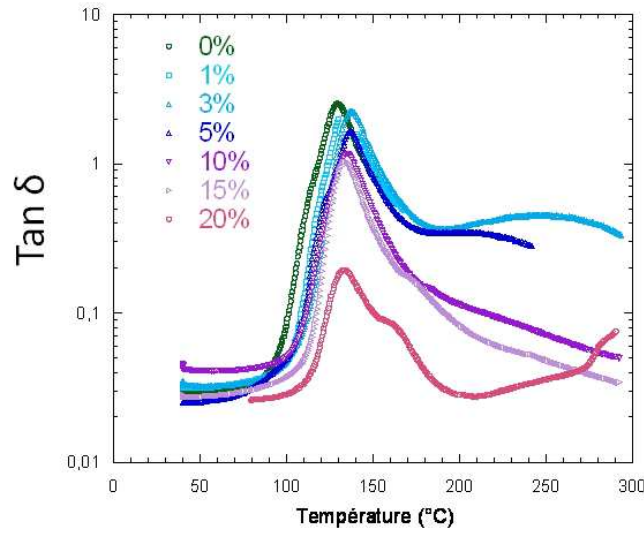


Figure 3.6 – Facteur de perte $\text{Tan}\delta$ pour les nanocomposites **Nissan/PS** pour différentes fractions volumiques (de 0% à 20%v/v).

augmentant la température, la transition vitreuse semble se décaler vers les plus hautes températures : la chute rapide du E' , le maximum du E'' et le maximum de la $\text{Tan}\delta$ sont décalés à plus haute température. Cependant les valeurs du maximum de la $\text{Tan}\delta$ et du E'' sont identiques pour tous les échantillons chargés : le décalage se fait par rapport à la référence, ensuite aucune différence n'est observée entre les nanocomposites. Le tableau 3.1 récapitule l'ensemble des valeurs du maximum de la $\text{Tan}\delta$ et de E'' en fonction de la fraction volumique en charges.

%v/v SiO_2	$T_{\alpha\text{tan}\delta}$	$T_{\alpha E''}$
0	129.2	110
1	129.9	117.5
3	137.4	124.9
5	136.9	119
10	135.2	122.2
15	134.2	125.9
20	133.2	126.3

Table 3.1 – Températures de transition α pour différentes fractions volumiques en Nissan dans une matrice PS. Ces valeurs correspondent au maximum du facteur de perte $\text{Tan}\delta$ et au maximum du E'' .

Aux plus fortes températures (pour $T > T_\alpha$), différents comportements apparaissent suivant la fraction volumique en silice Φ_{SiO_2} :

- $\Phi_{SiO_2} = 1\%$, le comportement mécanique est identique à la référence, le nanocomposite flue et son module n'est plus mesurable à des températures supérieures à 160°C .
- $3\% < \Phi_{SiO_2} < 5\%$, la décroissance du module est moins forte et plus stable en température, il atteint 1MPa à 160°C et est toujours mesurable à 300°C .
- $10\% < \Phi_{SiO_2} < 20\%$, un plateau de haut module est clairement visible, la valeur du module au plateau augmente avec la température et passe de 10 MPa à 10% à 200 MPa à 20%. Les modules sont très stables en température et les échantillons ne fluent pas.

Sur les courbes de $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température, un second maximum apparaît à plus haute température pour des fractions volumiques en silice supérieures à 1%. Ce second maximum se décale vers les basses températures lorsque le taux de charges augmente. Certains auteurs^{65,69,70} ont attribué ce second maximum à une deuxième relaxation caractéristique de polymère à mobilité réduite au voisinage des charges. Nous avons mesuré la $\text{Tan}\delta$ pour trois fréquences d'oscillation différentes pour des nanocomposites chargés à 3% et 5%v/v pour étudier l'évolution de la position en température de ces deux relaxations avec la fréquence. La figure 3.7 présente les résultats obtenus.

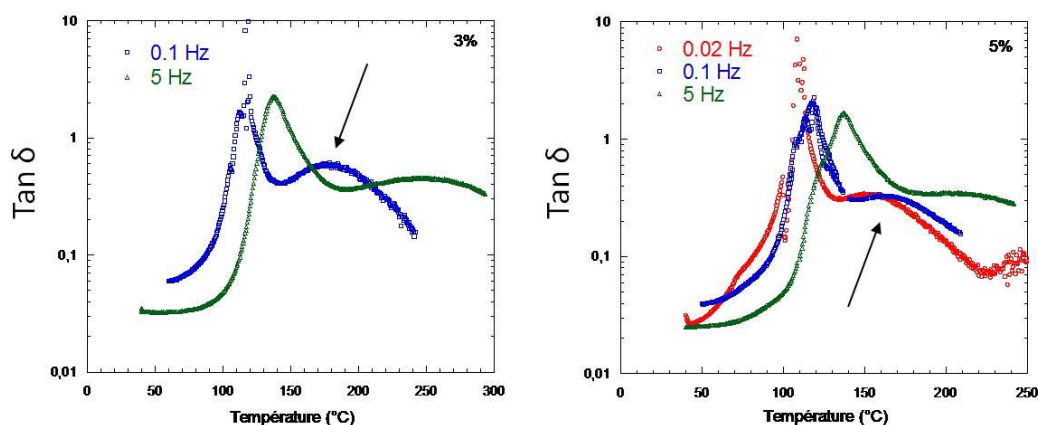


Figure 3.7 – Facteurs de perte $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température pour des nanocomposites Nissan/PS chargés à 3% (à gauche) et 5%v/v (à droite) à des fréquences de sollicitation différentes : 0.02 Hz, 0.1 Hz et 5 Hz. La flèche indique la position de la deuxième relaxation.

La température de transition T_α (premier maximum correspond à la relaxation principale α) se décale vers les basses températures lorsque la fréquence diminue. De même, la deuxième

[65] Tsagaropoulos, G. ; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, 28, 6067–6077

[69] Tsagaropoulos, G. ; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, 28, 396

[70] Eisenberg, A. ; Kim, J. S. *Introduction to ionomers* ; Wiley-Interscience : New York, 1998

relaxation, caractérisée par la température $T_{\alpha 2}$, se déplace également vers les basses températures et est mieux définie. La figure 3.8 montre l'évolution des différentes températures de transition (T_{α} et $T_{\alpha 2}$) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites chargés à 3% (en vert) et 5%v/v (en rouge). La fraction volumique n'influence pas cette évolution des températures de transition.

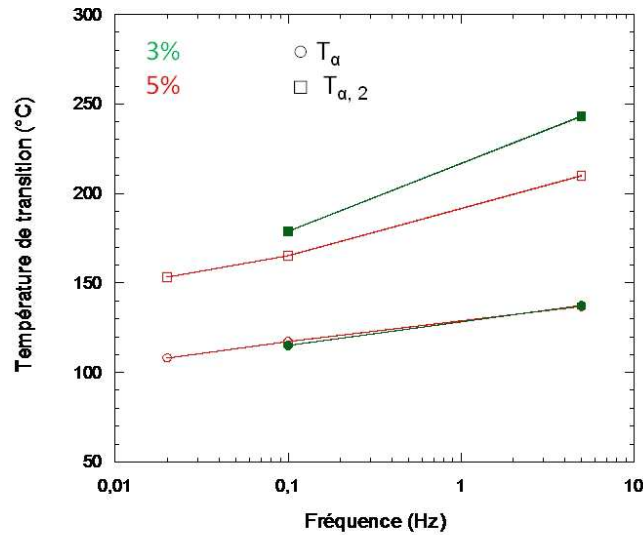


Figure 3.8 – Evolution des différentes températures de transition (T_{α} et $T_{\alpha 2}$) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites chargés à 3% et 5%v/v.

Ce décalage est couramment observé dans la littérature : les variations de température de transtion T_{α} sont de l'ordre de 3°C à 6°C par décade de fréquence¹³¹. La température de la deuxième transition suit la même évolution. On peut considérer cet effet comme la réciproque de la variation du temps avec la température.

3.2.2 Moyennes et fortes déformations

Le comportement mécanique des nanocomposites aux fortes déformations (c'est à dire dans le régime non linéaire) a été étudié par des expériences de tractions uniaxiales (protocole expliqué en annexe C). Les expériences ont été menées à une température de $T_g + 20^{\circ}\text{C}$ (les températures de transtion vitreuse T_g pour les différents systèmes sont regroupées en annexe D) et à une vitesse de déformation ϵ de 0.005 s^{-1} . Ce paramètre est dominant car il définit,

[131] Halary, J. L. ; Lauprêtre, F. *De la macromolécule au matériau polymère* ; Editions Belin, 2006

par son inverse, le temps caractéristique sur lequel les chaînes ont le temps de relaxer au cours de la déformation. Si ϵ est grand alors les chaînes seront plus déformées.

La figure 3.9 présente la courbe contrainte/déformation (à gauche) des nanocomposites Nissan/PS à différents taux de charges (de 0% à 15%v/v). Nous pouvons décrire ces courbes de deux façons.

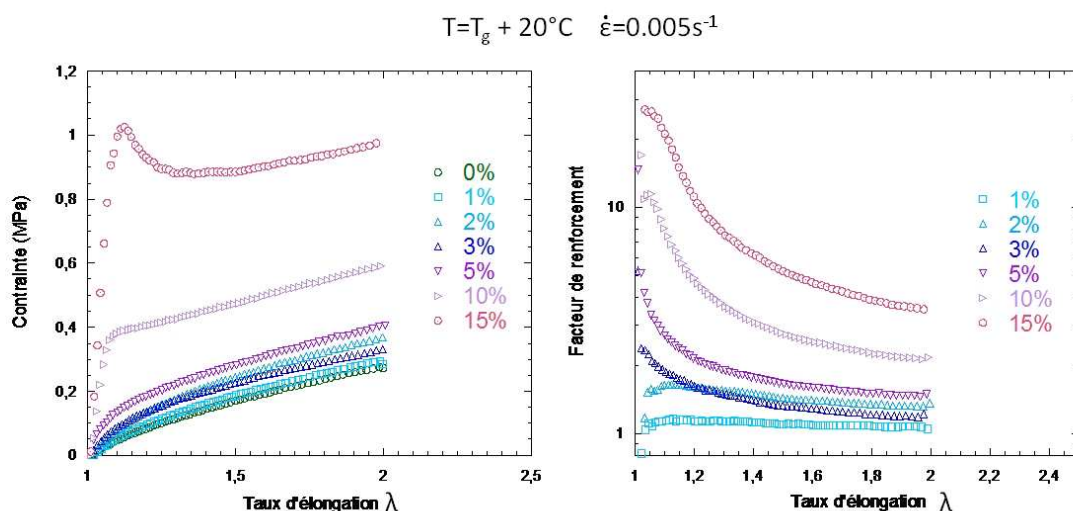


Figure 3.9 — A gauche, courbes contrainte/déformations pour des naocomposites Nissan/PS chargés de 0% à 15%v/v. A droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe contrainte/déformation d'un nanocomposite par celle de la matrice non chargée. L'expérience se fait à $T_g + 20^\circ\text{C}$ à une vitesse de déformation ϵ de 0.005s^{-1} .

La première est de considérer la pente à l'origine de ces courbes comme reliée au module d'Young : ce module augmente avec la fraction volumique en charges. Mais, à partir de 10%v/v, une cassure de pente apparaît sur la courbe de contrainte. En terme de module élastique il en résulte une diminution très rapide par rapport à la valeur à faible déformation. Pour le taux de charge le plus élevé (15%), une bosse est clairement visible. Ce type de comportement est observé lors de l'apparition d'une possible striction de l'échantillon. Ce type de comportement a également été observé pour des nanolatex renforcés⁹⁶. Des processus d'évitement des charges ont été proposés pour expliquer l'évolution de l'intensité diffusée sous déformation. Ces processus ont été associés en même temps à la chute du module. Ceci a été étendu au cas de silice dans un fondu⁴⁵.

Le second type de description est influencé par le fait qu'aux plus forts taux d'élongation

[96] Oberdisse, J.; Rharbi, Y.; Boué, F. *Computational and theoretical polymer science* **2000**, *10*, 207–217

[45] Oberdisse, J.; El Harrak, A.; Carrot, G.; Jestin, J.; Boué, F. *Polymer* **2005**, *46*, 6695–6705

($\lambda > 1.5$), l'évolution de la contrainte est la même quelque soit la fraction volumique en silice. Les courbes semblent, de ce point de vue, parallèles entre elles comme si elles étaient décalées par un facteur additif constant présent dès le début de l'étirement.

Une troisième façon de mettre en forme les données est de diviser les courbes contrainte/déformation des nanocomposites par celle du polymère non chargé. Nous obtenons des courbes de renforcement en fonction du taux d'élongation λ (figures 3.9 à droite).

Dans cette représentation, aux faibles taux d'élongation ($\lambda < 1.1$), le renforcement est très élevé pour les forts taux de charges (40 pour le 15%v/v) puis décroît lorsque λ augmente pour tendre vers une valeur constante différente de 1. Cette valeur, à grand λ , atteint 4 pour le 15%. Plus le taux de charge est élevé plus cette valeur est grande. Cet effet est plus visible sur la courbe contrainte/déformation où la contrainte reste parallèle à celle de la matrice non chargée.

Pour résumer sur le système **Nissan/PS** :

1. Aux faibles déformations, pour de faibles taux de charges ($< 5\%v/v$), une augmentation du module et des temps terminaux a été observé aux basses fréquences. Le temps terminal à 5% devient tellement grand qu'il n'est plus accessible dans notre fenêtre d'observation en fréquence. En augmentant la fraction volumique, le module augmente fortement aux basses fréquences (Arès) et devient très stable en température (DMA).
2. Aux fortes déformations, la contrainte est d'autant plus grande que le taux de charges est élevé mais sa variation avec le taux d'élongation semble parallèle à celle de la matrice non chargée. Le facteur de renforcement est donc élevé aux petits λ puis décroît pour tendre vers une constante qui augmente avec la fraction volumique en charges.

3.2.3 Influence de la nature et de la masse molaire de la matrice (du PS au PMMA)

Dans cette partie, nous allons d'abord présenter les résultats des systèmes Nissan/PMMA pour étudier l'influence de la nature de la matrice sur les propriétés mécaniques puis nous varierons, pour les matrices PS et PMMA, la masse molaire des polymères.

3.2.3.1 Effet de la nature de la matrice

La figure 3.10 présente les résultats obtenus en rhéologie plan/plan (Arès) pour des nanocomposites Nissan/PMMA à différents taux de charges (de 0% à 5%v/v). La masse molaire de la matrice PMMA est de 350 kg.mol^{-1} .

L'ajout de charges n'entraîne pas un effet aussi marqué que dans le cas de la matrice PS. Aux hautes fréquences, les courbes se superposent quelque soit la fraction volumique.

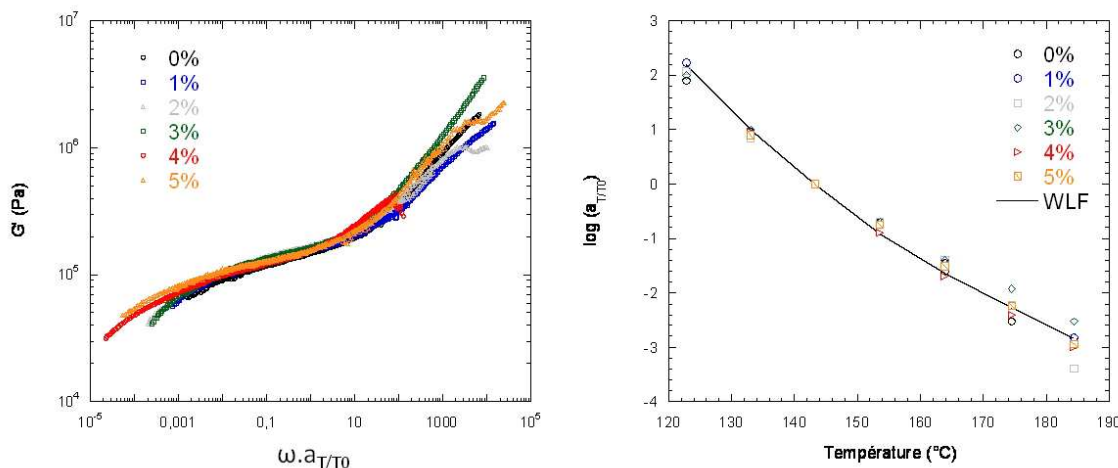


Figure 3.10 – A gauche, module G' en fonction de la pulsation $\omega a_{T/T_0}$ pour différents taux de charges : 0%, 1%, 2%, 3%, 4% et 5%v/v pour des nanocomposites **Nissan/PMMA**. A droite, coefficients a_{T/T_0} appliqués pour la superposition temps/température en fonction de la température. Le trait plein noir correspond à la loi WLF avec des coefficients $C1=11$ et $C2=120^\circ\text{C}$.

Aux fréquences intermédiaires, pour la matrice pure, le plateau caoutchoutique est plus sensiblement plus long. Notons que la masse molaire du PMMA est un peu plus grande donc les chaînes sont un peu plus enchevêtrées et que la valeur du module au plateau suggère une masse d'enchevêtrement plus petite d'environ 16500 g.mol^{-1} . Cette valeur est un peu plus élevée que la valeur couramment présente dans la littérature (10000 g.mol^{-1}). L'effet des charges est peut être moins marqué à cause de ce plateau plus long. Néanmoins il demeure clair, pour 4% et 5%v/v, qu'il y a bien un décalage des temps terminaux d'une décade et demie : tout se passe comme si la variation avec le taux de charge était décalée.

Des mesures en DMA ont également été effectuées sur des nanocomposites Nissan/PMMA à différentes fractions volumiques en silice (de 5% à 20%v/v). Les figures 3.11 et 3.12 présentent, respectivement, les modules E' et E'' et le facteur de perte $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température.

L'ajout de charges se fait essentiellement ressentir aux fortes températures où les modules E' et E'' augmentent et deviennent constants. Ceci est très net dès 5%v/v comme pour le PS. Sur les courbes de $\text{Tan}\delta$, le maximum, caractéristique de la transition α , se décale vers les plus basses températures en concentrant alors que le maximum de E'' augmente très légèrement. Le second maximum observé dans le cas du PS n'est pas visible pour ce système. De manière générale, bien que moins prononcées, les tendances pour le PMMA sont voisines de celles pour le PS.

Les courbes contrainte/déformation de ces systèmes sont présentées à la figure 3.13.

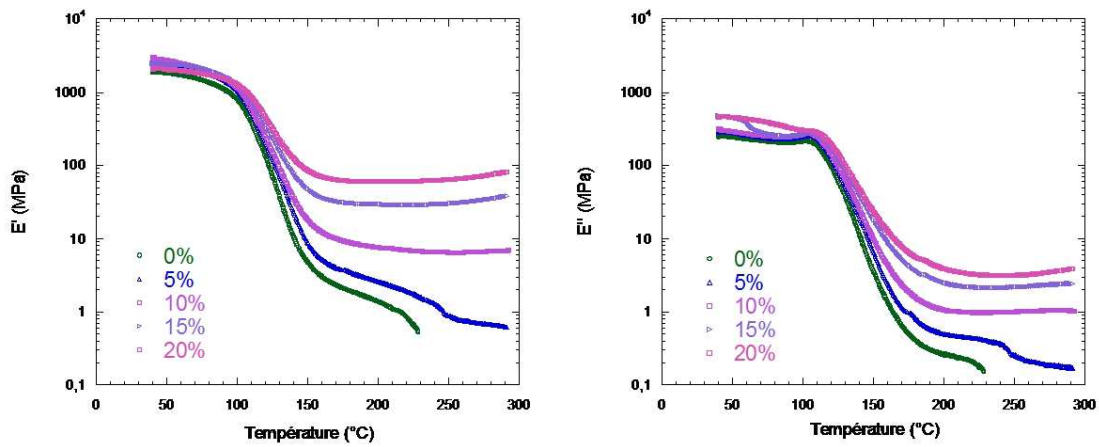


Figure 3.11 – Modules E' (à gauche) et E'' (à droite) pour des nanocomposites Nissan/PMMA chargés à 0%, 5%, 10%, 15% et 20%v/v obtenus en DMA. La fréquence est de 5 Hz et le taux de déformation de 0.1%.

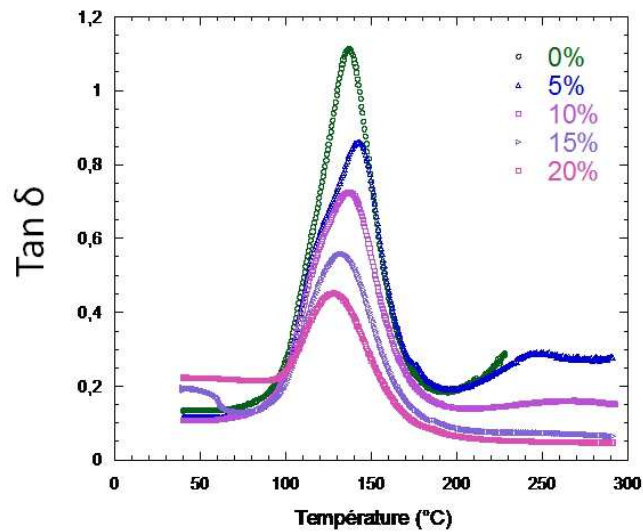


Figure 3.12 – Facteurs de perte $\text{Tan}\delta$ pour des nanocomposites Nissan/PMMA chargés à 0%, 5%, 10%, 15% et 20%.

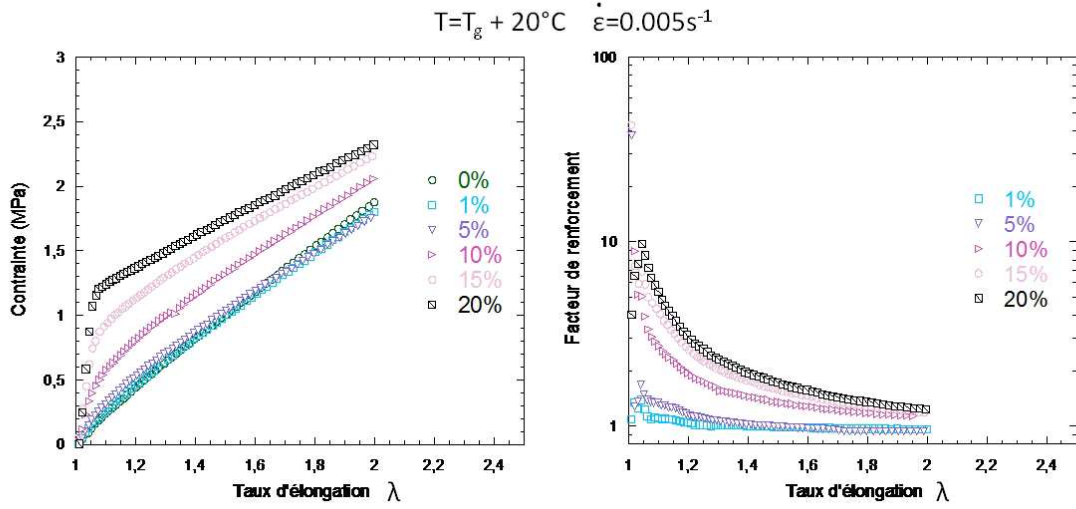


Figure 3.13 – A gauche, contrainte en fonction du taux d'élongation λ pour des nanocomposites **Nissan/PMMA** à $T = T_g + 20^\circ\text{C}$, la vitesse de déformation est de 0.005 s^{-1} . A droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe des nanocomposites par celle du polymère non chargé.

Pour le système **Nissan/PMMA**, la même tendance est observée que pour le PS : aux faibles λ , le renforcement augmente avec le taux de charge mais les valeurs sont plus faibles que les systèmes Nissan/PS (10 pour le 15%v/v). On retrouve également l'aspect du décalage additif, mais aux grands λ , le comportement diffère du système PS : les courbes, surtout celle à 20%v/v, tendent à rejoindre la courbe sans charges.

L'évolution du facteur de renforcement avec le taux d'élongation est voisine de celle du PS. La pente à l'origine donne un module d'Young effectif qui permet de calculer un facteur de renforcement en divisant le module d'Young E des nanocomposites avec le module d'Young E_0 de la matrice non chargée. Le facteur de renforcement, en fonction de la fraction volumique en charges pour les deux matrices, est présenté en figure 3.14.

Aux faibles fractions volumiques, le renforcement est faible pour les deux matrices et ne dépasse pas 2. Par contre, en augmentant le taux de charges, les comportements se différencient. Dans la matrice PS, le facteur de renforcement augmente fortement à partir de 7%v/v pour atteindre environ 40 à 20%v/v. Pour la matrice PMMA, l'augmentation apparaît plus tardivement en fraction volumique (environ 9%) et est moins forte (environ 9 à 20%v/v). On retrouve le décalage observé pour le cisaillement.

3.2.3.2 Effet de la masse molaire.

Aux faibles déformations, l'effet de la masse molaire a été étudié en diminuant la masse moléculaire dans les nanocomposites **Nissan/PS** et en utilisant une matrice de 192

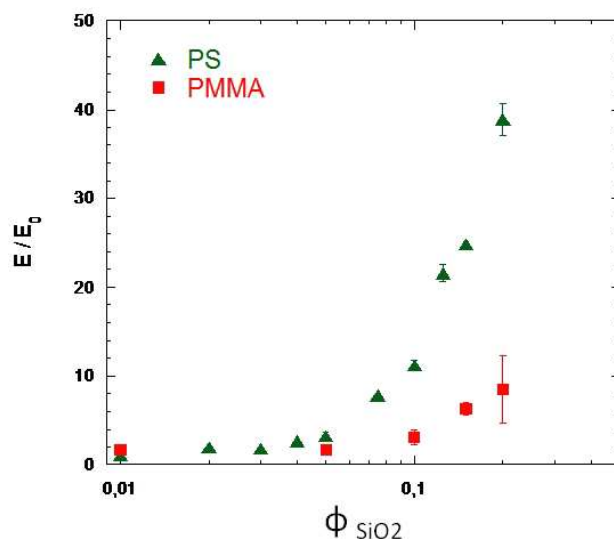


Figure 3.14 – Facteur de renforcement en fonction de la fraction volumique en silice Nissan dans une matrice PS et PMMA. Ce facteur est obtenu en divisant la valeur de la pente à l’origine des nanocomposites sur celle d’une matrice non chargée. Ce rapport définit un facteur de renforcement aux faibles déformations λ .

kg.mol^{-1} . Par rhéologie plan/plan nous avons mesuré les modules G' et G'' pour trois fractions volumiques en silice : 0%, 3% et 5%v/v. La figure 3.15 présente les résultats.

Un comportement identique à la masse 280 kg.mol^{-1} est observé. Une augmentation du module G' est également mesurée aux faibles fréquences aboutissant à l’apparition d’un plateau de module élevé. Le comportement mécanique observé ne semble donc pas dépendre de la masse molaire du polymère.

Aux fortes déformations, nous avons comparé les courbes contrainte/déformation pour trois masses molaires : 138, 315 et 1777 kg.mol^{-1} . La figure 3.16 présente les résultats pour des fractions volumiques en silice de 0% et 5%v/v.

Le comportement est extrêmement clair :

- à 0%v/v, la contrainte croît d’autant plus que la masse est grande. Plus les chaînes sont longues plus elles vont relaxer lentement. A un gradient de vitesse donné, elles vont donc s’orienter plus.
- à 5%v/v, chaque courbe est le résultat du décalage de la courbe à 0% par un facteur additif indépendant de la masse molaire. La contribution des charges se construit puis reste constante indépendamment de la masse.

Pour le polymère non chargé (0%), la contrainte et le module d’Young augmentent avec la masse molaire. Le taux de croissance de la matrice dépend de la masse moléculaire à un gradient de vitesse donné. Pour le 5%, le module d’Young semble indépendant de la masse

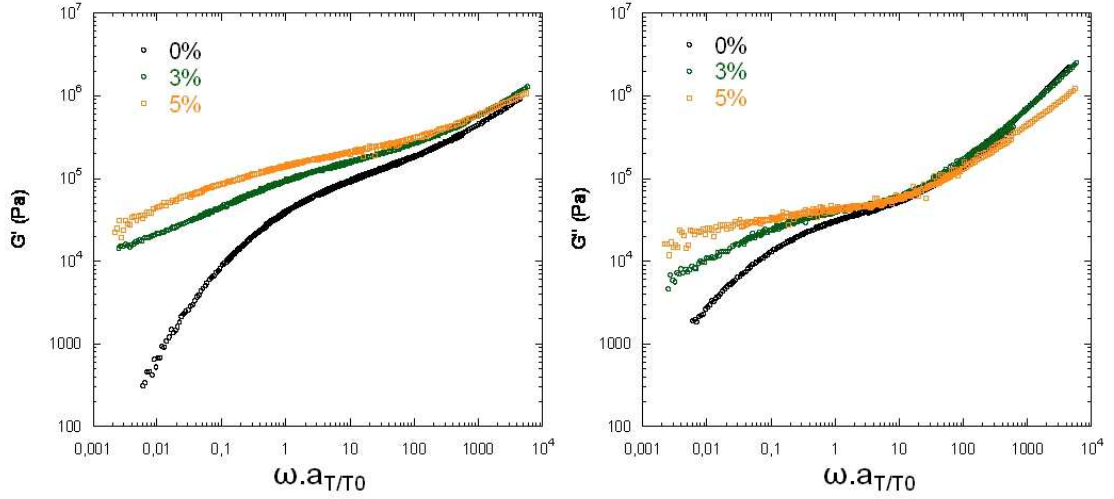


Figure 3.15 – Modules G' (à gauche) et G'' (à droite) de nanocomposites avec une matrice PS de 192 kg.mol^{-1} pour trois fractions volumiques en charges : 0%, 3% et 5%. La température de référence est de 143°C et les coefficients $C1$ et $C2$ sont respectivement 7 et 95°C .

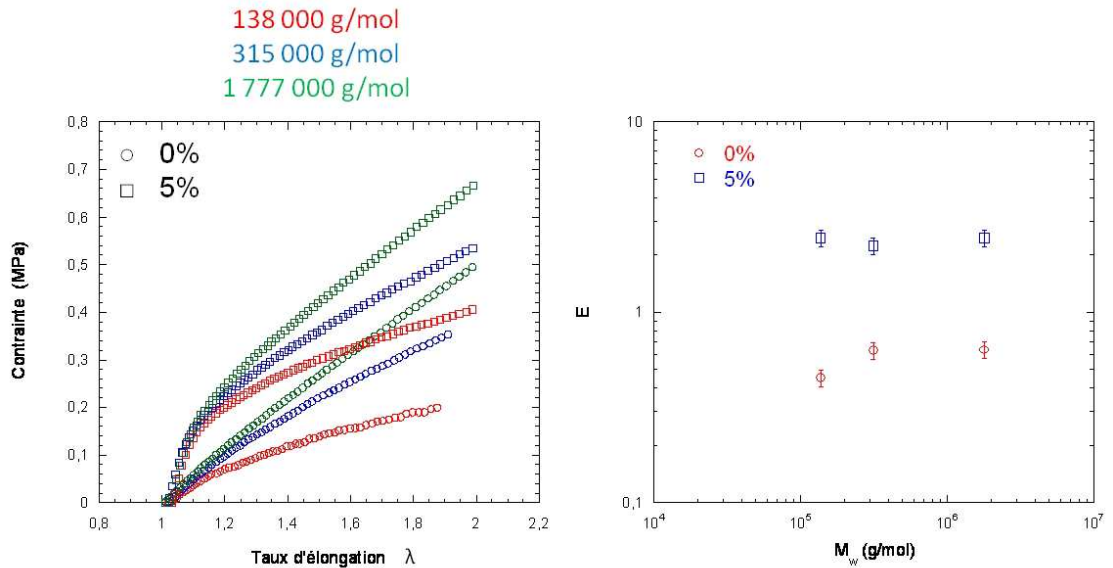


Figure 3.16 – Influence de la masse molaire de la matrice PS sur le comportement mécanique aux fortes déformations par traction uniaxiale. Trois masses molaires ont été étudiées : 138, 315 et 1777 kg.mol^{-1} . L'étirement se fait à $T_g + 20^\circ\text{C}$ à une vitesse de déformation de 0.005 s^{-1} . A gauche, contrainte en fonction du taux d'élongation. A droite, module d'Young effectif en fonction de la masse molaire pour deux taux de charges : 0% et 5%.

molaire. Aux forts λ , la contrainte de l'échantillon chargée présente la même évolution que son équivalent non chargé.

3.2.4 Mesures de relaxation transitoire après déformation

Une expérience de relaxation consiste à étirer un échantillon jusqu'à une déformation choisie par traction uniaxiale (ici $\lambda = 3$), de le maintenir à cette déformation et de mesurer la relaxation des contraintes avec le temps t (voir annexe C).

Quand une déformation est appliquée à un polymère à l'état fondu, ses segments moléculaires s'orientent dans la direction de la déformation avec un degré d'orientation croissant avec la vitesse de déformation. Cette anisotropie correspond au stockage d'une énergie élastique. Si l'on stoppe la déformation et maintient la longueur de l'échantillon constante, les chaînes vont peu à peu se réorganiser dans l'espace et retrouver leur conformation gaussienne isotrope. Ainsi, malgré le fait que la déformation reste appliquée, elles retrouveront peu à peu leur forme stable. C'est ce mécanisme qui est appelé relaxation transitoire du polymère. Il va s'accompagner d'une relaxation de la contrainte élastique.

Quelle est alors **l'influence des charges sur ces phénomènes de relaxation** ?

Nous avons effectué des mesures de relaxation des contraintes sur des nanocomposites Nissan/PS et Nissan/PMMA en faisant varier la fraction volumique en silice et la vitesse de déformation.

La figure 3.17 présente l'évolution de la contrainte en fonction du temps, au cours d'une expériences de relaxation des contraintes, pour des nanocomposites Nissan/PS à différents taux de charges (0%, 5%, 7.5% et 10%v/v). La vitesse de déformation est de $0.005s^{-1}$.

Cette courbe se décompose en deux parties : d'abord la phase d'étirement où la contrainte augmente avec la déformation, puis la phase de relaxation où l'échantillon est maintenu à une déformation macroscopique constante de $\lambda=3$. Dans cette phase, la contrainte diminue pour atteindre un plateau aux temps longs (voir figure 3.17 à droite où la contrainte est représentée en fonction du temps renormalisé $t = t_{exp} - t_{etirement}$).

La relaxation se décrit comme la succession de trois régimes :

- aux temps courts, $t < \tau_e < \tau_R$, la dynamique est décrite par le modèle de Rouse
- pour $\tau_e < t < \tau_{rept}$, la dynamique de Rouse est stoppée par les enchevêtrements ($\tau_R = N^2$)
- aux temps longs, un déenchevêtrement est décrit par la reptation avec un temps caractéristique τ_{rept}

Ces régimes impliquent des sommes d'exponentielles de type $\exp(-p^2t/\tau)$, avec τ étant successivement τ_e , τ_R , τ_{rept} .

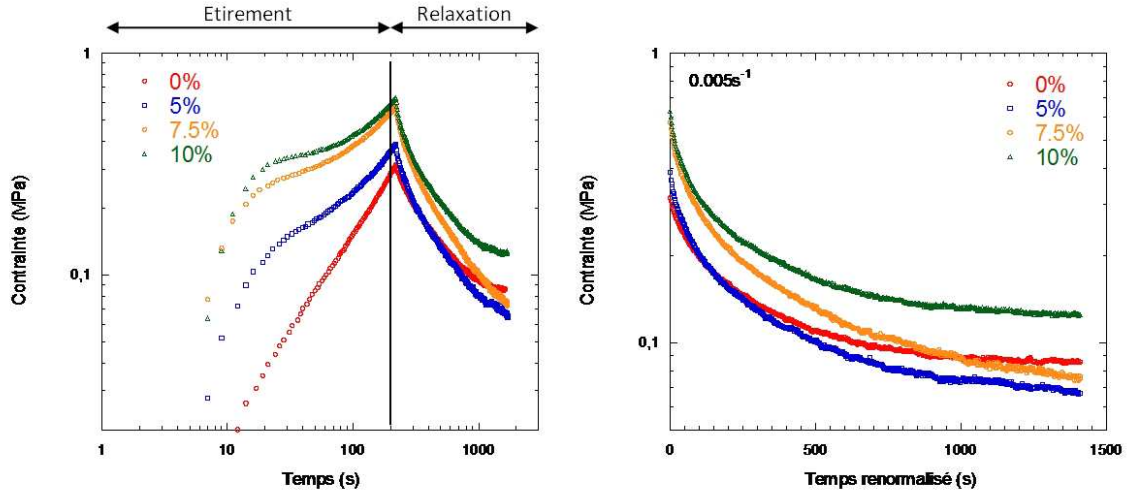


Figure 3.17 – Courbe de contrainte en fonction du temps pour des nanocomposites **Nissan/PS** chargés à 0%, 5%, 7.5% et 10%v/v. La vitesse de déformation est de 0.005 s^{-1} et la déformation est maintenue à $\lambda = 3$. A droite est représentée la contrainte en fonction du temps (renormalisé) dans la phase de relaxation.

Dans les domaines de temps considérés, il existe deux régimes de relaxation :

- le régime de Rouse à $t < \tau_R$ où $\sigma(t) \propto \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^2} \cdot \exp\left(-\frac{2p^2 t}{\tau_R}\right)$
- le régime de reptation où $\sigma(t) \propto \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^4} \cdot \exp\left(-\frac{2p^2 t}{\tau_{ter}}\right)$

En pratique, pour une analyse rapide, nous avons modélisé les courbes par trois modes de relaxation : un aux temps courts où la décroissance est rapide de temps caractéristique τ_3 , un aux temps très long où la contrainte atteint un plateau (τ_3) et un dernier aux temps intermédiaires (τ_2). Le tableau 3.2 présente les résultats en fonction de la fraction volumique en charges.

ϕ	$\tau_1(s)$	$\tau_2(s)$	$\tau_3(s)$
0	14000	2286	1475
5	4300	1486	928
7.5	2832	1272	767
10	5308	1370	804

Table 3.2 – Temps de relaxation pour des nanocomposites **Nissan/PS** chargés à 0%, 5%, 7.5% et 10%v/v.

On voit que la contrainte chute d'autant plus vite que la fraction volumique est élevée : les trois temps caractéristiques diminuent lorsque le taux de charges augmente : les chaînes polymères relaxent plus rapidement. A noter que ces temps réaugmentent à 10%v/v tout en restant inférieurs aux temps caractéristiques du polymère non chargé. Les résultats peuvent être interprétés en considérant que ces relaxations rapides sont liées à des réorganisations (spatiales ou dynamiques) faisant intervenir des processus rapides.

L'influence de la nature de la matrice sur la relaxation des contraintes peut également être étudiée en comparant aux Nissan/PMMA à 0%, 5% et 15%v/v. La figure 3.18 présente, à gauche, les différentes courbes contrainte/temps en fonction de la fraction volumique en silice et, à droite, l'évolution de la contrainte après étirement.

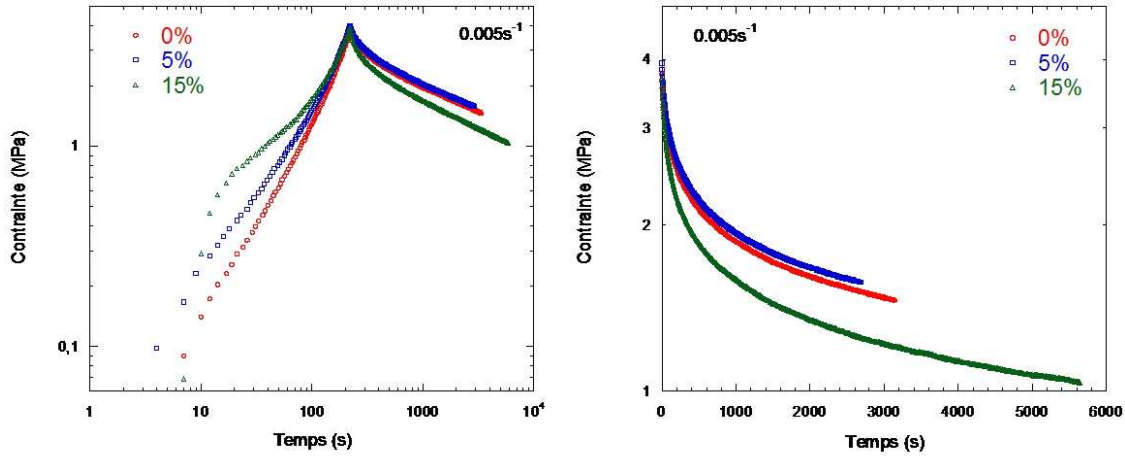


Figure 3.18 – Courbe de contrainte en fonction du temps pour des nanocomposites Nissan/PMMA chargés à 0%, 5%, et 15%v/v. La vitesse de déformation est de 0.005 s^{-1} et la déformation est maintenue à $\lambda = 3$. A droite est représentée la contrainte en fonction du temps (renormalisé) dans la phase de relaxation.

Après étirement, la valeur de la contrainte est identique quelque soit la fraction volumique en silice (environ 4 MPa). La relaxation des contrainte est d'autant plus rapide aux temps courts que le taux de charges est élevé. En utilisant l'équation ??, nous pouvons calculer les temps caractéristiques pour trois modes de relaxation (lent, rapide et intermédiaire). Le tableau 3.3 résume l'ensemble des temps pour les trois fractions volumique.

ϕ	$\tau_1(s)$	$\tau_2(s)$	$\tau_3(s)$
0	∞	13662	2421
5	∞	13860	2296
15	∞	10715	1980

Table 3.3 – Temps de relaxation pour des nanocomposites Nissan/PMMA chargés à 0%, 5% et 15%v/v.

Les temps diminuent lorsque la fraction volumique augmente. Dans ce système, les chaînes relaxent également plus vite quand les échantillons sont chargés. A noter que pour le système Nissan/PMMA les temps longs τ_1 ne sont pas quantifiables dans notre fenêtre expérimentale.

3.2.5 Influence de la vitesse de déformation

Cette partie est consacrée à l'influence de la vitesse de déformation sur les courbes d'étiement et sur la relaxation des contraintes.

L'évolution du comportement mécanique d'un polymère pur en vitesse de sollicitation est presque équivalente à son évolution en température. Plus la vitesse de sollicitation est élevée, plus le polymère est rigide et fragile. En revanche, ils sont souples et ductiles à vitesse de sollicitation lente. Les figures 3.19 et 3.20 présentent l'influence de la vitesse de sollicitation (0.001 s^{-1} et 0.01 s^{-1}) en traction uniaxiale pour, respectivement, des nanocomposites Nissan/PS et Nissan/PMMA. Ces évolutions sont également à comparer aux courbes obtenues à 0.005 s^{-1} (figures 3.17 pour le PS et 3.18 pour le PMMA)

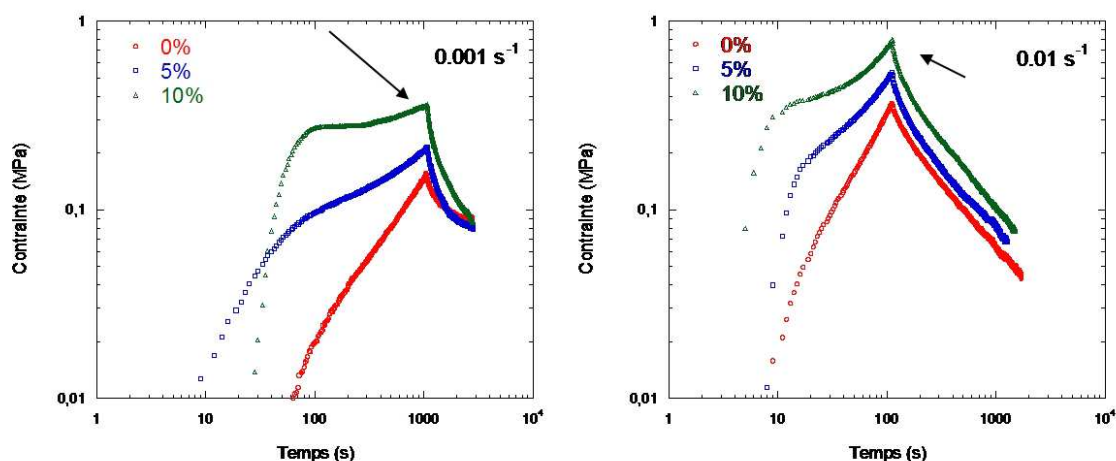


Figure 3.19 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différentes vitesses de sollicitation : 0.001 s^{-1} (à gauche) et 0.01 s^{-1} (à droite) pour des nanocomposites Nissan/PS à 0%, 5% et 10%v/v.

Dans la matrice PS, la valeur de la contrainte est d'autant plus grande que la vitesse est élevée. Le parallélisme entre les courbes est conservé pour toutes les vitesses de sollicitation étudiées et le facteur de renforcement en régime linéaire (E/E_0) augmente lorsque la vitesse diminue (voir figure 3.21 à gauche). Le décalage aux fortes déformations ne semble pas dépendre de la vitesse d'étirement.

Dans la matrice PMMA, pour une vitesse de 0.001 s^{-1} le comportement aux fortes déformations est identique à celui observé à 0.005 s^{-1} : la contrainte rejoint celle du polymère non chargé. Au contraire, pour une vitesse de 0.01 s^{-1} , le parallélisme observé dans la matrice PS apparaît pour les deux fractions volumiques en silice (5% et 15%).

En régime linéaire (figure 3.21), le renforcement est d'autant plus élevé que la vitesse est faible quelque soit la nature de la matrice. Ainsi, plus les temps de relaxation sont longs (c'est

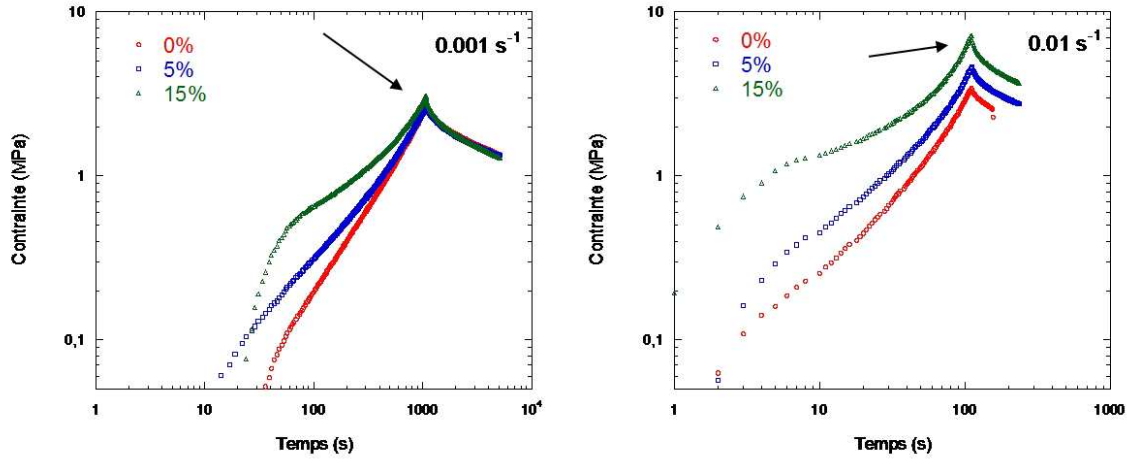


Figure 3.20 – Evolution de la contrainte en fonction du temps pour différentes vitesses de sollicitation : 0.001 s^{-1} (à gauche) et 0.01 s^{-1} (à droite) pour des nanocomposites Nissan/PMMA à 0%, 5% et 15%v/v.

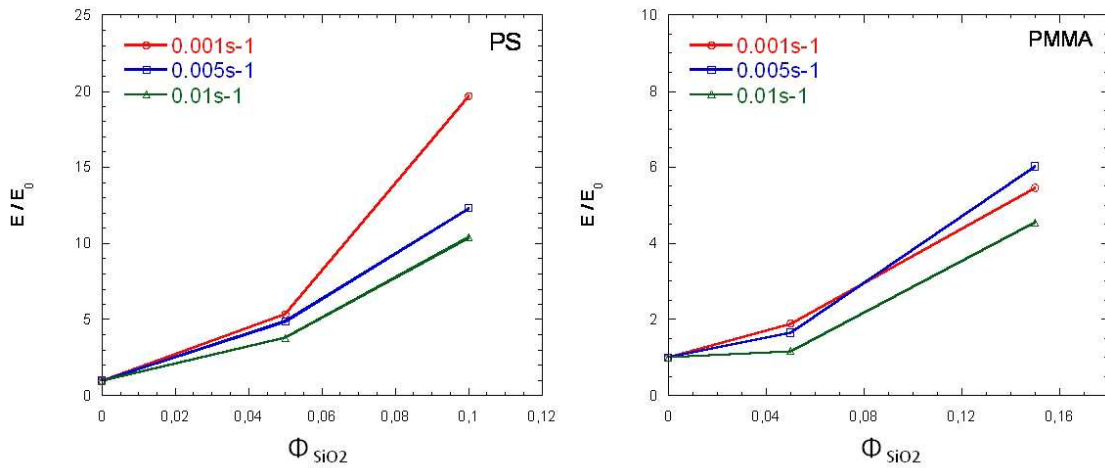


Figure 3.21 – Evolution du renforcement E/E_0 en fonction de la fraction volumique en silice à différentes vitesses de sollicitation : 0.001 s^{-1} , 0.005 s^{-1} et 0.01 s^{-1} .

à dire plus la vitesse de déformation est faible) plus le module est important. Ce résultat rejoint les mesures effectués en rhéologie plan/plan (Arès) où le renforcement est élevé aux temps longs.

3.2.6 Cycles de déformation

Des expériences de cycles de déformation ont été menées sur des nanocomposites Nissan/PMMA. Le protocole de l'expérience est détaillé en annexe C. Un cycle est composé d'un étirement à $\lambda = 2$ suivi d'un retour, à gradient de vitesse inverse, à l'état initial (la vitesse de déformation est de 0.005s^{-1} à une température de $T_g + 20^\circ\text{C}$). Cette étape est renouvelée deux fois et nous mesurons la contrainte en fonction du taux d'élongation au cours de ces trois cycles. La figure 3.22 présente 3 cycles de déformation sur une matrice PMMA non chargée.

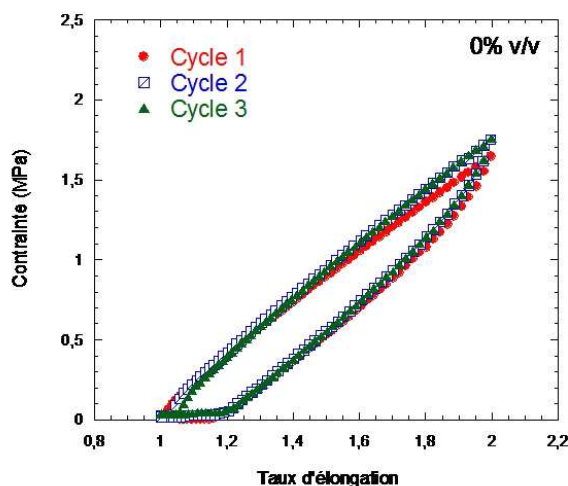


Figure 3.22 – Courbes contrainte/déformation au cours de trois cycles pour une **matrice PMMA non chargée**.

Les courbes contrainte/déformation sont similaires d'un cycle à l'autre, elles se superposent toutes. De même, le module d'Young effectif est identique et égal à 3 pour les trois cycles. Les déformations successives ne modifient pas le comportement mécanique de la matrice non chargée. Mais qu'en est-il des systèmes chargés ?

La figure 3.23 présente les résultats pour deux fractions volumiques en silice : 5%v/v (à gauche) et 20%v/v (à droite).

Après le premier cycle de déformation la contrainte atteint 0 à un taux d'élongation supérieur à 1 d'autant plus élevé que la fraction volumique est élevée. Cette déformation

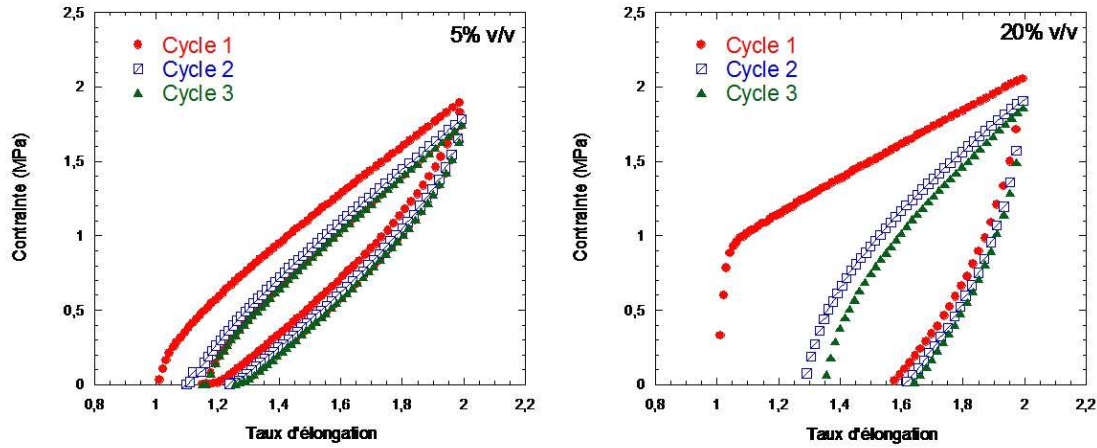


Figure 3.23 – Cycles de déformation pour des nanocomposites **Nissan/PMMA** à 5% (à gauche) et 20% (à droite). La contrainte est tracée en fonction du taux d'élongation au cours des trois cycle : **cycle 1**, **cycle 2** et **cycle 3**. La vitesse de déformation est de $0.005s^{-1}$ à une température de $T_g+20^{\circ}C$.

résiduelle est à $\lambda = 1.15$ pour le 5% et $\lambda = 1.57$ pour le 20%v/v. De plus, le module d'Young E (pente à l'origine) est plus faible au deuxième et troisième cycles pour le 20%v/v et sont identiques pour le 5%v/v (voir tableau 3.4). Dans tous les cas, les cycles 2 et 3 se superposent.

ϕ	E_{cycle1}	E_{cycle2}	E_{cycle3}
0%	3	2.9	2.9
5%	6	3.6	5.5
20%	23	7.3	8

Table 3.4 – Modules d'Young effectifs pour chaque cycle de déformation pour des nanocomposites **Nissan/PMMA** chargés à 0%, 5% et 20%v/v. Les valeurs de module d'Young sont déterminées à partir de la pente à l'origine de la courbe contrainte/déformation.

Ainsi, la première déformation modifie de manière irréversible le comportement mécanique des nanocomposites. Un phénomène de plasticité, qui se traduit par l'existence d'une déformation résiduelle, apparaît et est d'autant plus marqué que le taux de charges est élevé. Aux fortes déformations, la contrainte du cycle 2 et 3 rejoint celle du cycle 1.

Par la suite, nous avons fait varier la vitesse de déformation et mesuré le module d'Young E pour les trois cycles de déformation. La figure 3.24 présente les résultats.

Pour le 5%v/v, il y a peu de différences de modules E entre les différents cycles et ce quelque soit la vitesse de déformation. Par contre, pour le 20%v/v, le module chute à partir du cycle 2 et n'évolue plus au cours du dernier cycle pour les trois gradients de vitesse étudiés.

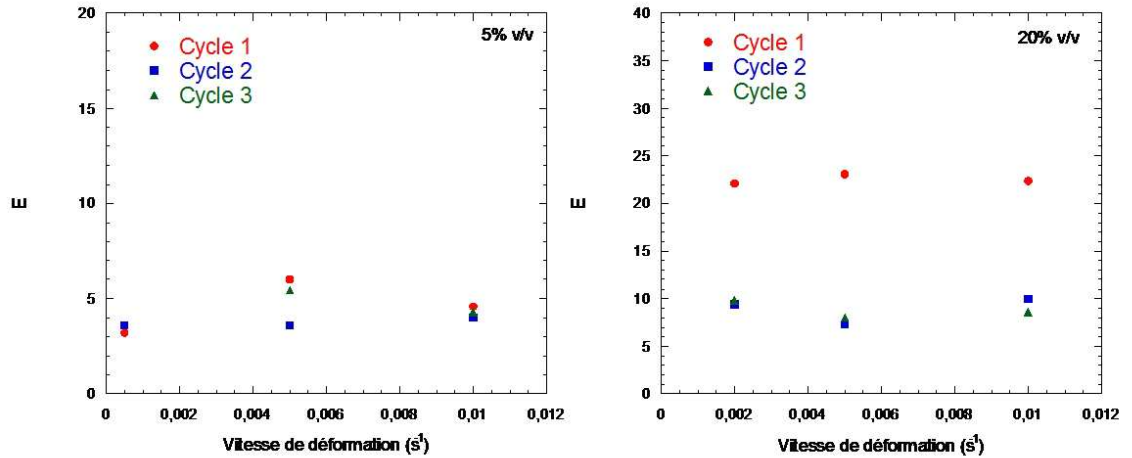


Figure 3.24 – Influence de la vitesse de déformation sur le module d'Young lors de la phase d'étirement de chaque cycle pour des nanocomposites **Nissan/PMMA** chargés 5% (à gauche) et 20%v/v (à droite).

3.3 Les autres systèmes

Les mêmes études ont été menées sur les systèmes constitués de particules Ludox (TM-40 et LS). Dans cette partie, nous présenterons les résultats afin d'étudier les effets de taille sur le comportement mécanique des nanocomposites. Nous allons, pour cela, nous focaliser sur les nanocomposites à matrice PMMA. Les figures 3.25 et 3.26 présentent les courbes contrainte/déformation et les facteurs de renforcement en fonction du taux d'élongation pour, respectivement, des nanocomposites TM-40/PMMA et LS/PMMA pour des taux de charges de 0%, 5%, 10%, 15% et 20%v/v.

Il est frappant de constater à nouveau une augmentation rapide de la contrainte suivie d'une partie parallèle à celle de la matrice. Pour les Ludox, le décalage qui en découle perdure jusqu'à $\lambda=3$, comme pour les particules Nissan dans le PS. Sur la figure 3.27 à droite, qui compare les trois type de charges, on voit donc que la contrainte s'affaiblit à grand λ pour les Nissan

De plus, le facteur de renforcement est identique pour les trois types de charges pour des fractions volumiques en silice inférieures à 10%v/v (figure 3.27 à gauche). Pour des concentrations plus élevées, les grosses particules (TM-40) ont un facteur de renforcement plus faibles que les petites particules (Nissan et LS). Cet effet est plus marquant si nous comparons l'évolution du module E' obtenu en DMA pour les systèmes Nissan et Ludox TM-40 (figure 3.28).

A haute température, les modules au plateau caoutchoutique sont identiques à 5% mais diffèrent à 20% : les Ludox TM-40 renforcent moins.

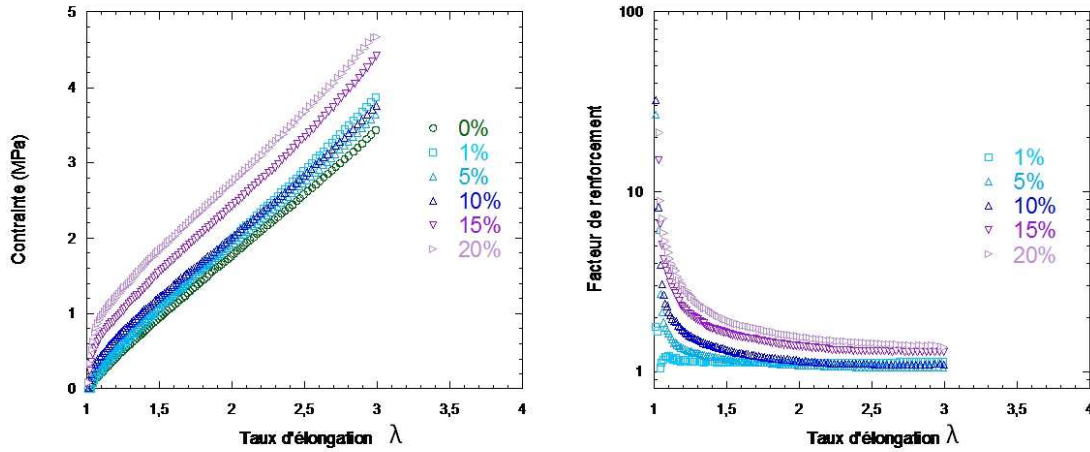


Figure 3.25 – A gauche, courbes contrainte/déformations pour des nanocomposites **TM-40/PMMA** chargés de 0% à 20%v/v. A droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe contrainte/déformation d'un nanocomposite par celle de la matrice non chargée. L'expérience se fait à $T_g+20^\circ\text{C}$ à une vitesse de déformation de 0.005s^{-1} .

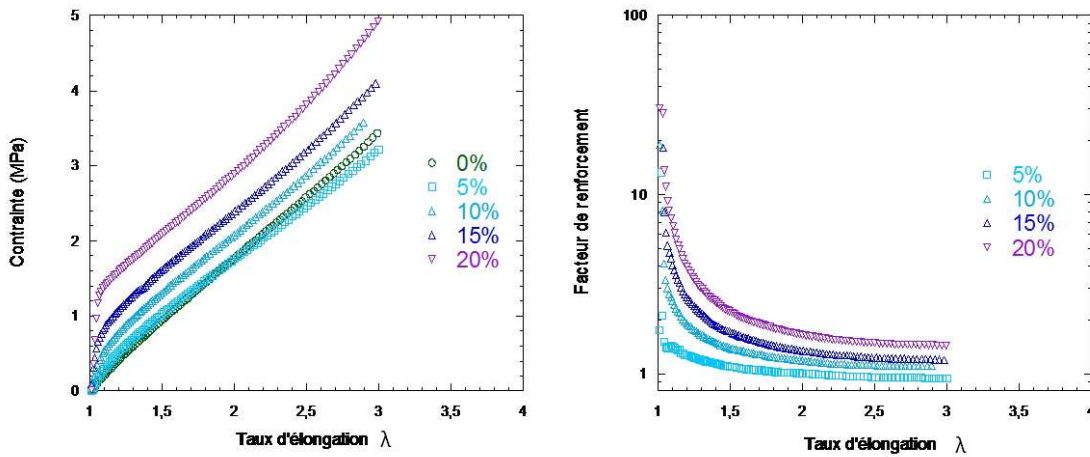


Figure 3.26 – A gauche, courbes contrainte/déformations pour des nanocomposites **LS/PMMA** chargés de 0% à 20%v/v. A droite, facteur de renforcement obtenu en divisant la courbe contrainte/déformation d'un nanocomposite par celle de la matrice non chargée. L'expérience se fait à $T_g+20^\circ\text{C}$ à une vitesse de déformation de 0.005s^{-1} .

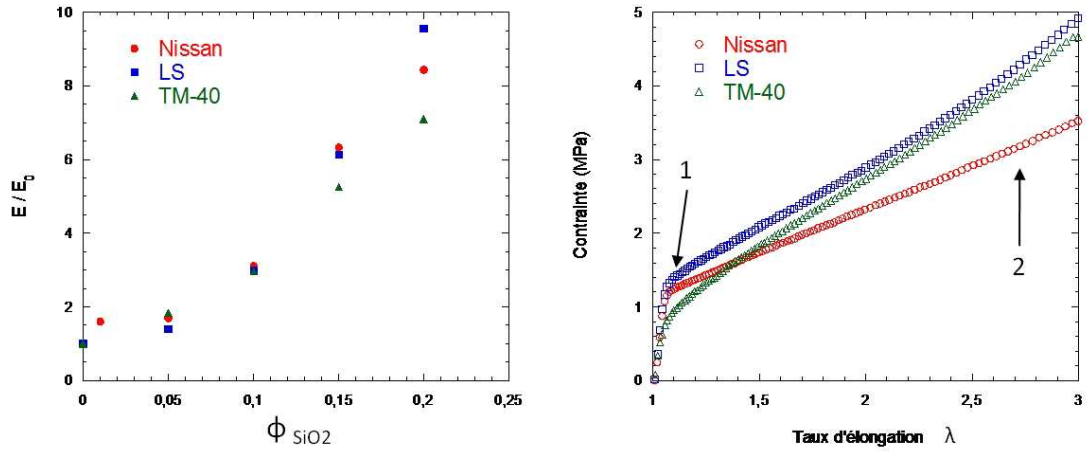


Figure 3.27 – Effet de taille sur les propriétés mécaniques. A gauche, module d'Young effectif (déterminé dans le régime linéaire) en fonction de la fraction volumique en charges et, à droite, courbe contrainte/déformation pour une fraction volumique de 20% pour les trois types de charges : Nissan, Ludox LS et Ludox TM-40. (1) la cassure de pente est au même taux d'élongation pour les petites particules. (2) aux fortes déformations, la contrainte est identique pour les particules Ludox et plus faible dans le cas des particules Nissan.

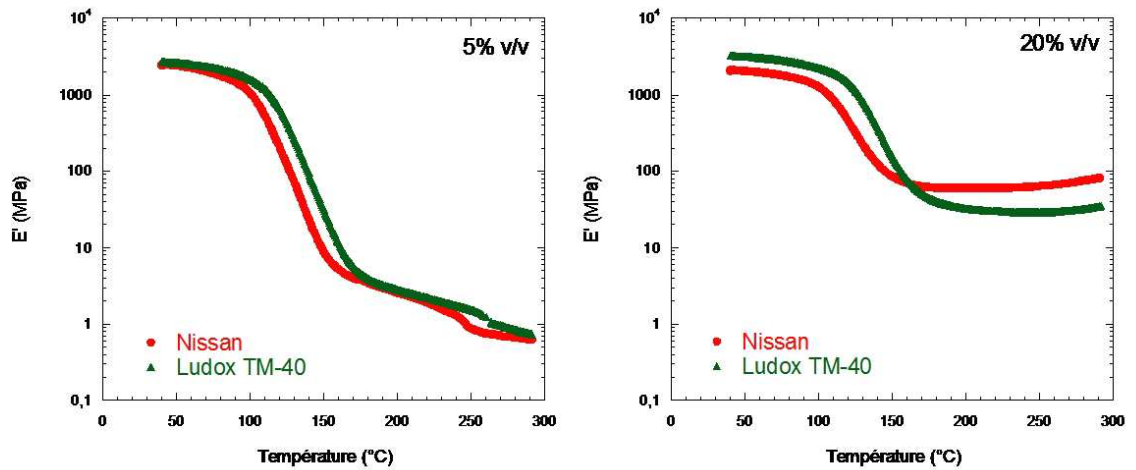


Figure 3.28 – Evolution du module E' (DMA) pour des nanocomposites Nissan/PMMA et Ludox TM-40/PMMA chargés à 5% (à droite) et 20% (à gauche). La fréquence est fixée à 5Hz et le taux de déformation est de 0.1%.

Aux fortes déformations, l'évolution de la contrainte diffère suivant le type de silice : les particules Ludox (LS et TM-40) présentent la même évolution de la contrainte qui est plus élevée que les particules Nissan. La taille des particules ne peut pas expliquer le comportement à ces déformations.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement mécanique de différents systèmes nanocomposites en fonction de la fraction volumique en charge, de la nature de la matrice et du type de charges. Les résultats ont été présentés suivant le taux de déformation appliqué aux échantillons.

1. Aux faibles concentrations en charges, nous avons mis en évidence une augmentation du module accompagné par une augmentation des temps terminaux. Ces effets sont observables pour les deux matrices et sont plus importants dans la matrice PS.
2. Aux fortes concentrations, le module augmente très fortement et est stable en température. Une divergence du renforcement est observée, elle arrive plus tôt en concentration dans la matrice PS (7%) que dans la matrice PMMA (10%).

Les expériences de **relaxation des contraintes** après étirement montrent une diminution des temps caractéristiques lorsque la fraction volumique augmente, et ce quelque soit la nature de la matrice. Ces relaxations rapides s'expliquent par l'existence de processus impliquant des réorganisations spatiales et dynamiques rapides au sein de l'échantillon.

Les expériences de **cycles de déformations** ont permis de mettre en évidence une déformation résiduelle au sein de nos échantillons (phénomène de plasticité). Le module d'Young après une première déformation diminue fortement pour les systèmes fortement chargés.

Enfin, nous avons étudié l'influence du type de charges sur le comportement mécanique des nanocomposites. Aux faibles déformations, le module d'Young effectif des grosses particules (TM-40) est plus faible que les petites (LS et Nissan). Aux fortes déformations, les particules LS et TM-40 présentent un comportement identique avec une valeur de la contrainte plus élevée que pour les particules Nissan.

A partir de cette étude mécanique en fonction de la fraction volumique, nous voyons que l'arrangement spatial des charges joue un rôle important dans la réponse mécanique de nos nanocomposites. **Au chapitre 6, nous discuterons ces résultats suivant la structuration des particules primaires** dans les deux matrices polymères et suivant l'évolution sous forte déformation des charges abordée au chapitre 5. Nous tenterons, en regroupant

l'ensemble de nos résultats, de comprendre les mécanismes microscopiques responsables du comportement mécanique étudié dans ce chapitre.

CHAPITRE IV

Chapitre 4

Conformation des chaînes polymère dans les nanocomposites

Ce chapitre présente les résultats de l'étude de la conformation des chaînes de polymère en présence de silice qui pourrait induire un changement de conformation. Nous avons effectué des mesures par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) sur des nanocomposites Nissan/PS dans des conditions dites de *Contraste Moyen Nul* pour accéder directement au facteur de forme moyen de la chaîne. En combinant ces mesures à des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA), nous avons étudié l'influence de l'arrangement spatial des charges sur la conformation des chaînes. Nous présenterons tout d'abord notre démarche et le principe de cette étude puis les résultats sur les nanocomposites à l'état isotrope. Les résultats seront discutés en fonction de la masse molaire de la matrice polystyrène et de la fraction volumique en charges. Nous verrons que des informations importantes sont acquises, mais qu'il existe clairement des limitations de la technique du contraste moyen nul dans les nanocomposites.

4.1 Introduction

Il est tout à fait imaginable que la présence de charges dans une matrice polymère pourrait modifier la conformation des chaînes et affecter les propriétés mécaniques des nanocomposites. La diffusion des neutrons aux petits angles est un outil puissant pour mesurer directement la conformation d'une chaîne grâce au marquage isotopique et à la variation de contraste.

Alors que la conformation d'une chaîne polymère dans un fondu a été déterminée depuis

longtemps en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles^{132,29}, l'effet de la présence d'obstacles, ou en d'autres termes d'une contrainte de confinement géométrique, dans un fondu est peu connu. Une étude sur des chaînes polystyrènes en solution confinées dans une matrice poreuse à canaux cylindriques (Vycor) a montré une réduction du rayon de giration de la chaîne en comparaison de la chaîne *bulk* en solution¹³³. Dans ce cas, le confinement dans un tube induit une contraction de la chaîne perpendiculairement à l'axe du tube. Mais qu'en est-il de l'influence de charges sur les chaînes polymères dans des nanocomposites ?

Tuteja et al.¹⁰² ont constaté un gonflement de la chaîne lorsque son rayon de giration est supérieur au rayon des charges. D'autres, comme Nakatani et al.¹⁰³, observent soit une augmentation soit une diminution du rayon suivant la fraction volumique en charges. Enfin certains auteurs¹⁰⁴ n'observent aucune modification de la dimension des chaînes mais mettent en évidence une corrélation inter-chaînes induites par les charges. Dans le même temps, des simulations numériques^{105,134,106,107} produisent également des résultats différents suivant la nature des systèmes étudiés, la qualité de la dispersion et la masse molaire des chaînes. La disparité de ces résultats fait qu'il subsiste une incertitude quant à l'influence réelle des charges sur la conformation des chaînes dans les nanocomposites.

D'autre part, il est clair que la répartition spatiale des charges est un élément à priori important et l'un de nos atouts est de bien la contrôler à l'échelle nanométrique de la chaîne. Sur cette base, nous allons essayer d'appliquer au mieux la technique DNPA du **Contraste Moyen Nul**. En principe, nous pouvons mesurer, dans un système à trois composants, le facteur de forme d'une chaîne polymère en une seule mesure et les modifications sur plusieurs échelles de taille (du rayon de giration à une échelle plus locale de quelques monomères) induit par la présence de charges.

-
- [132] Nierlich, M.; Williams, C. E.; Boué, F.; Cotton, J. P.; Daoud, M.; Farnoux, B.; Jannink, G.; Pico, C.; Noan, M.; Wolff, C.; Rinaudo, M.; De Gennes, P. G. *J. Phys.* **1979**, *40*, 701–704
 - [29] de Gennes, P. G. *In scaling concepts in polymer physics*; Cornell University Press, Ithaca und London, 1979
 - [133] Lal, J.; Sinha, S. K.; Auvray, L. *J. Phys. II* **1997**, *7*, 1597
 - [102] Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Mackay, M. E. *Physical review letters* **2008**, *100*, 077801
 - [103] Nakatani, A. I.; Chen, W.; Schmidt, R. G.; Gordon, G. V.; Han, C. C. *Polymer* **2001**, *42*, 3713–3722
 - [104] Sen, S.; Xie, Y.; Kumar, S. K.; Yang, H.; Bansal, A.; Ho, D. L.; Hall, L.; Hooper, J. B.; S., S. K. *Physical review letters* **2007**, *98*, 128302
 - [105] Sarvestani, A. S. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 263–269
 - [134] Sen, T. Z.; Sharas, M. A.; Mark, J. E.; Kloczkowski, A. *Polymer* **2005**, *46*, 7301–7308
 - [106] Mark, J. E.; Abou-Hussein, R.; Sen, T. Z.; Kloczkowski, A. *Polymer* **2005**, *46*, 8894–8904
 - [107] Allegra, G.; Raos, G.; Vacatello, M. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 683–731

4.2 Conformation d'un polymère linéaire

La conformation d'un polymère linéaire flexible dépend de son environnement et diffère en solvant thêta (ou dans un fondu) et en bon solvant. Le solvant thêta se définit par une compensation de l'ensemble des forces exercées sur la chaîne. Dans un fondu, toutes les unités monomères sont identiques, ce qui nous ramène au cas précédent quand les masses des chaînes sont aussi identiques. En bon solvant, les interactions attractives entre molécules du solvant et monomères prédominent entraînant un gonflement de la chaîne. Il existe plusieurs modèles de description de la conformation des chaînes dans un fondu : le modèle de chaîne gaussienne et le modèle de chaîne à longueur de persistance.

4.2.1 Modèle de chaîne gaussienne.

Dans son propre fondu une chaîne linéaire flexible de N unités monomères se comporte comme une pelote statistique. La chaîne est une succession de N maillons orientés de façon aléatoire. Chaque maillon i est représenté par un vecteur \vec{r}_i dont la longueur correspond à la taille a des unités monomères. Puis le vecteur \vec{R}_0 qui joint les extrémités est défini par

$$\vec{R}_0 = \sum_i \vec{r}_i$$

La chaîne pouvant adopter toutes les conformations la valeur moyenne de \vec{R}_0 est nulle mais elle obéit à une loi de distribution gaussienne. La taille de la chaîne peut être définie à partir de l'écart quadratique moyen entre les extrémités :

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = \sum_{ij} \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

Seul le terme $i=j$ reste et l'expression devient alors :

$$R^2 = \langle R^2 \rangle = Na^2$$

Le rayon de giration R_g du polymère est défini par :

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_i (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \right\rangle$$

Et pour une trajectoire gaussienne $R_g = \frac{Na^2}{6}$. Par la suite le facteur de forme d'une chaîne

gaussienne est défini par la fonction de Debye :

$$P(q) = \frac{2}{X^2} \cdot (e^{-X} - 1 + X) \quad (4.1)$$

Avec $X = q^2 R_g^2$.

Dans le domaine de q intermédiaire, la fonction de Debye varie comme q^{-2} , ce qui explique l'utilisation courante de la représentation de Kratky $Iq^2 = f(q)$ qui donne un plateau aux q intermédiaires.

4.2.2 Modèle de chaîne à longueur de persistance

En réalité, la succession des monomères ne se fait pas de manière aléatoire, certains effets de l'environnement local interdisant certaines configurations. Le modèle de chaîne gaussienne ne prend pas en compte ces effets car les unités statistique s'articulent librement. On peut rendre compte de la perte progressive de degré de liberté en introduisant une rigidité locale. La chaîne polymère évolue continûment d'un état gaussien à grande échelle vers un bâton à plus petite échelle lorsque la longueur est inférieure à la longueur de persistance l_p . La longueur de persistance est ainsi la distance sur laquelle se perd la mémoire de l'orientation des monomères. La longueur de persistance l_p et la longueur L (fixée) de la chaîne étirée sont les deux paramètres de ce modèle. Le facteur de forme s'écrit à partir de trois fonctions suivant le domaine de q considéré^{135,136,137} (pour $ql_p \geq 4$ (1), pour $2 \leq ql_p \leq 4$ (2) et $ql_p \leq 2$ (3)) :

$$P_1(q) = \frac{\pi}{qL} + \frac{2}{3q^2 l_p L} \quad (1)$$

$$q^2 l_p L P_2(q) = 6 + 0.5470(ql_p)^2 - 0.01569(ql_p)^3 - 0.002816(ql_p)^4 \quad (2)$$

$$P_3(q) = \frac{2}{x^2} \cdot (e^x - 1 + x) + \frac{2}{15u} \left[4 + \frac{7}{x} - \left(11 + \frac{7}{x} \right) e^{-x} \right] \quad (3)$$

avec $x = \frac{q^2 l_p L}{3}$ et $u = \frac{L}{l_p}$.

$P_1(q)$ est la forme asymptotique défini par des Cloizeaux¹³⁵. $P_2(q)$ est une approximation des données tabulées de des Cloizeaux. $P_3(q)$ est une approximation pour des chaînes finies donnée par Sharp et Bloomfield¹³⁶. Par la suite le rayon de giration R_g est donné par :

$$R_g^2 = l_p^2 \cdot \left(\frac{u}{3} - 1 + \frac{2}{u} - \frac{2}{u^2} \cdot (1 - e^{-u}) \right) \quad (4.2)$$

[135] Des Cloizeaux, J. *Macromolecules* **1973**, 6, 403–407

[136] Sharp, J.; Bloomfield, V. A. *Biopolymers* **1968**, 6, 1201–1211

[137] Brûlet, A.; Boué, F.; Cotton, J. P. *J. Phys. II* **1996**, 6, 885–891

4.3 Le contraste moyen nul

Nous proposons une étude directe de la conformation des chaînes en présence de charges grâce à la technique neutronique du contraste moyen nul qui consiste, par un mélange approprié de polymère hydrogéné (noté H) et deutéré (noté D), d'éteindre le signal de la silice et de mesurer un signal proportionnel au facteur de forme d'une chaîne individuelle.

4.3.1 Principe du contraste moyen nul

Dans un système à trois composants (chaînes hydrogénées, chaînes deutérées de mêmes distributions de masse et un solvant) l'intensité diffusée dépend de trois facteurs de structure :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\Sigma}{d\Omega} (cm^{-1}) \approx k_1^2 \cdot S_{DD}(q) + k_2^2 \cdot S_{HH}(q) + 2k_1 \cdot k_2 S_{HD}(q) \quad (4.3)$$

où $I(q)$ est l'intensité totale diffusée par unité de volume, $k_1 = \nu(\rho_D - \rho_0)$ et $k_2 = \nu(\rho_H - \rho_0)$ sont les termes de contraste entre les chaînes (de densité de longueur de diffusion, d.l.d, ρ_H et ρ_D et le solvant ρ_0), et $S(q)$ sont les facteurs de structure partiels de chaque espèce définis par :

$$S_{DD}(q) = Nx(q) + N^2 x^2 \Phi^2 S(q) \quad (4.4)$$

$$S_{HH}(q) = N(1-x)(q) + N^2(1-x)^2 \Phi^2 S(q) \quad (4.5)$$

$$S_{HD}(q) = N^2 \Phi^2 (1-x)^2 x^2 S(q) \quad (4.6)$$

Ainsi l'intensité diffusée par un mélange de polymère hydrogéné et deutéré dans un solvant est donnée par l'équation 4.7 :

$$I(q) = (\rho_D - \rho_H)^2 x(1-x) \nu \Phi NP(q) + (x\rho_D + (1-x)\rho_H - \rho_0)^2 [\nu \Phi NP(q) + V \Phi^2 S(q)] \quad (4.7)$$

où ρ_H , ρ_D et ρ_0 sont respectivement les densité de longueur de diffusion du polymère hydrogéné (H), du polymère deutéré (D) et du solvant, x est la fraction molaire de chaînes polymère D, ν est le volume molaire du monomère H ou D, V est le volume total et Φ est la fraction volumique totale de polymère dans le système. $P(q)$ et $S(q)$ sont respectivement le facteur de forme et le facteur de structure inter-chaîne, H ou D.

D'après cette équation, quand le contraste moyen entre le mélange de polymère et le solvant est égal à 0, c'est à dire lorsque :

$$(x\rho_D + (1-x)\rho_H - \rho_0) = 0 \quad (4.8)$$

alors l'intensité diffusée devient uniquement fonction du facteur de forme $P(q)$ d'une chaîne polymère (4.9) :

$$I(q) = (\rho_D - \rho_H)^2 x(1-x) \nu \Phi NP(q) \quad (4.9)$$

La condition de Contraste Moyen Nul est satisfaite et les corrélations entre les différentes chaînes ne sont pas observées. La condition unique à ce résultat est que les chaînes H et D se comportent de manière identique les unes par rapport aux autres et par rapport à la silice. Cette technique ne nécessite qu'une seule mesure contrairement à d'autres expériences consistant à annuler le contraste de chaque objet à tour de rôle. Elle est donc très bien adaptée à nos systèmes chargés où il existe un risque de non reproductibilité parfaite et qui peuvent être étudiés à l'état étiré (lui aussi délicat à reproduire parfaitement).

4.3.2 Applications aux systèmes nanocomposites

Nos systèmes nanocomposites sont constitués de particules de silice dispersées dans une matrice polystyrène. Pour accéder directement au facteur de forme d'une chaîne (en présence de silice), il faut respecter l'équation 4.8 avec la d.l.d de la silice comme ρ_0 .

La densité de longueur de diffusion de la silice a été déterminée précédemment¹¹⁹ par DNPA et est de $3.41 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$. Quelques écarts à cette valeur ont pu être constatés dans la littérature¹⁰⁴, ils peuvent s'expliquer par des différences dans les procédés de synthèse et, en particulier, par des différences de densités de la silice. Le tableau 4.1 récapitule l'ensemble des densités de longueur de diffusion ρ des différents constituants.

Constituants	$\rho (*10^{10} \text{cm}^{-2})$
Silice	3.41
PS-H	1.41
PS-D	6.53

Table 4.1 – Récapitulatif des densités de longueur de diffusion des différents constituants

Pour notre étude deux approches ont été considérées :

1- Nous considérons la silice comme le solvant dans l'équation 4.7, les chaînes sont D et H dans les proportions x et $(1-x)$ et les échantillons sont uniquement un mélange de silice avec des chaînes H et D. Cette approche sera appelée le **contraste moyen nul à trois composants**.

[119] El-Harrak, A. Ph.D. thesis, Université Paris Sud-Orsay, 2005

2- Le solvant est maintenant composé de la silice et de chaînes copolymères statistiques H et D (de fraction, respectivement x et $(1-x)$, où x respecte 4.8) que nous synthétisons au laboratoire. Dans une matrice de telles chaînes, la silice est éteinte et devient invisible (voir figure 4.1 (b)). L'ensemble chaînes statistiques H/D et silice peut donc être considéré comme un solvant auquel nous ajoutons un mélange de chaînes H et D (ce mélange représentera 25% du volume) dont le contraste moyen est égal à celui de la silice. Le schéma 4.1 (c) résume le principe de l'expérience : dans ce cas la matrice statistique (en vert) éteint le signal de la silice et un mélange approprié de chaîne H (en bleue) et de chaîne D (en rouge) donne directement accès au facteur de forme d'une chaîne. Cette approche sera appelée le **contraste moyen nul à quatre composants**.

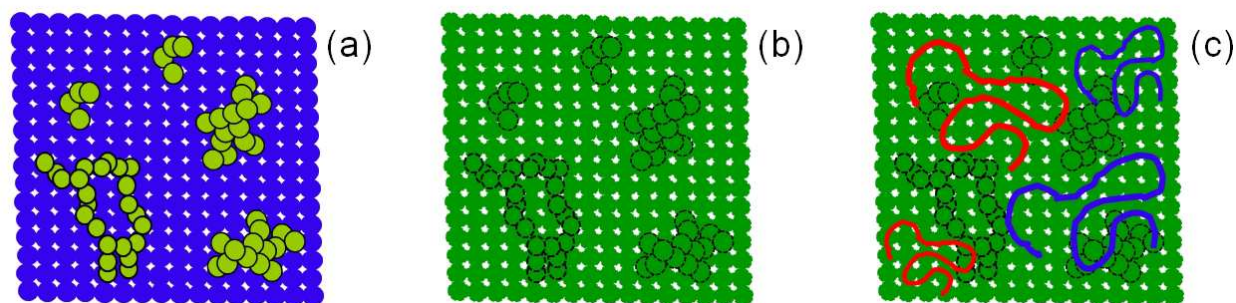


Figure 4.1 – (a) silice dans une matrice totalement hydrogénée, (b) silice dans la **matrice de chaînes copolymères statistiques H/D**, (c) condition de contraste moyen nul à quatre composants : la densité de longueur de diffusion d.l.d moyenne du mélange de **chaîne H** et de **chaîne D** est égale à celle de la silice : nous sommes bien dans les conditions de la mesure directe du facteur de forme d'une chaîne.

4.4 La conformation des chaînes à l'état isotrope

4.4.1 Etude préliminaire

Avant de discuter les résultats obtenus par DNPA, nous présenterons, pour les deux approches, les méthodes de préparation des échantillons et la caractérisation structurale des charges par DXPA et MET, notre objectif est d'étudier l'influence de la dispersion des charges sur la conformation des chaînes.

4.4.1.1 Le contraste moyen nul à trois composants

Préparation. Pour le contraste moyen nul à trois composants, nous avons préparé des échantillons à trois taux de silice (0%, 5% et 15%v/v) dispersée dans des matrices polystyrène de quatre masses molaires différentes ($M_w = 138, 315, 430, 1777 kg.mol^{-1}$). Le tableau 4.2

récapitule les caractéristiques des différents polymères H et D utilisés (masses molaires M_w et indice de polymolécularité I_p). Nous voyons qu'elles sont très voisines pour chaque couple PS-H/PS-D.

PS-H		PS-D	
M_w (kg/mol)	I	M_w (kg/mol)	I_p
138	1.05	139.9	1.06
315	1.09	319	1.12
430	1.05	387	1.03
1777	1.3	2000	1.4

Table 4.2 – Caractéristiques des différentes matrices polystyrène utilisées.

Les échantillons sont donc un mélange de silice avec des chaînes PS-H et PS-D. Pour accéder directement au facteur de forme d'une chaîne, la d.l.d du mélange de chaînes PS-H et PS-D doit être égale à la d.l.d de la silice (voir les valeurs dans le tableau 4.1). La silice ayant une d.l.d égale à $3.41.10^{10}cm^{-2}$, cela correspond à un mélange de 60.9%v/v de PS-H et 39.1%v/v de PS-D.

Dispersion spatiale de la silice. L'étude de la structure spatiale de la silice a été effectuée par DXPA et par MET, deux techniques insensibles à la deutériation des chaînes. Elle a déjà été présentée précédemment au chapitre 2 sur l'influence de la masse molaire de la matrice sur la dispersion des charges.

Aux faibles concentrations en silice (5%v/v), les particules s'arrangent en petits agrégats allongés non connectés entre eux. Les nombres d'agrégation et les dimensions fractales sont identiques d'une masse à l'autre. Le tableau 4.3 résume, pour les nanocomposites chargés à 5%v/v, les paramètres du modèle d'agrégation fractale en fonction de la masse molaire de la matrice. Nous constatons qu'ils varient assez peu avec la masse molaire. Notons que pour une masse de $1777 kg.mol^{-1}$ de plus gros agrégats ont été observés en MET. Dans ce cas, il y a coexistence entre petits et gros agrégats.

$M_w(kg.mol^{-1})$	N_{agg}	d_f
138	9	1.85
315	12	1.9
430	12	1.8
1777	10	1.85

Table 4.3 – Nombres d'agrégation et dimensions fractales en fonction de la masse molaire de la matrice. La fraction volumique en silice est de 5%v/v.

Aux plus fortes concentrations (15%v/v), les particules forment un réseau de charges connectées dans l'ensemble de l'échantillon. L'abscisse q^* du maximum du signal DXPA

donne alors la taille de la maille de ce réseau. Le tableau 4.4 récapitule les positions des pics en fonction de la masse molaire dans les nanocomposites chargés à 15%v/v.

$M_w(\text{kg.mol}^{-1})$	$q^* (\text{\AA}^{-1})$
138	0.006
315	0.005
430	0.0045
1777	0.003

Table 4.4 – Positions des pics en fonction de la masse molaire. La fraction volumique en silice est de 15%.

Nous constatons dans le tableau 4.4 que la masse molaire de la matrice déplace le pic aux plus petites valeurs de q en augmentant la masse molaire. A forte masse molaire (1777 kg.mol^{-1}) le spectre ne présente pas de maximum aux petites valeurs de q traduisant un ordre mais plutôt un plateau caractéristique de petits agrégats de taille fini que nous déterminons par la formule de Guinier. Dans ce cas, la dispersion semble différente et ces spectres indiquent que deux tailles d'agrégats coexistent : une population de petits agrégats ($N_{agg} = 10$ et $d_f = 1.85$) avec une population constituée de très gros agrégats ($R_g = 600\text{nm}$). Les images MET ont également confirmé cet état de dispersion.

4.4.1.2 Le contraste moyen nul à quatre composants

Préparation. Pour le contraste moyen nul à quatre composants, la première étape a été de synthétiser une matrice statistique H/D dont la densité de longueur de diffusion est égale à celle de la silice. Pour cela, différents copolymères statistiques ont été synthétisés avec différentes fractions de monomères D (x_D^{mon}) et H (x_H^{mon}) pour déterminer la fraction nécessaire qui va éteindre parfaitement le signal de la silice dans la matrice. C'est donc l'équivalent d'une variation de contraste par DNPA qui va nous permettre de connaître finement le point d'extinction.

Les différentes matrices H/D ont été synthétisées par polymérisation radicalaire classique en solution d'un mélange de styrène non deutéré (H) et deutéré (D) au sein d'un solvant (le DMAc à une concentration de 15%v/v). Le tableau 4.5 récapitule l'ensemble des synthèses et les densités de longueur de diffusion attendues de chaque matrice déterminées par le calcul en supposant la fraction deutérée x_H^{mon} égale à x_D^{poly} après polymérisation.

A partir de chacune des matrices nous avons préparé des nanocomposites chargés avec 5%v/v de silice et mesuré leurs signaux par DNPA. La figure 4.2 présente les spectres DNPA associés à chaque nanocomposite.

Les signaux sont différents suivant la fraction x_H^{mon} : aux petites valeurs de q le signal décroît, passe par un minimum et recommence à croître. Afin de déterminer précisément le

%v/v styrène H	$\rho^{attendue} (*10^{10} cm^{-2})$
0	6.53
35	4.732
45	4.22
50	3.963
55	3.708
65	3.196
67	3.094
80	2.43
100	1.41

Table 4.5 – Densités de longueur de diffusion attendues des différentes matrices H/D.

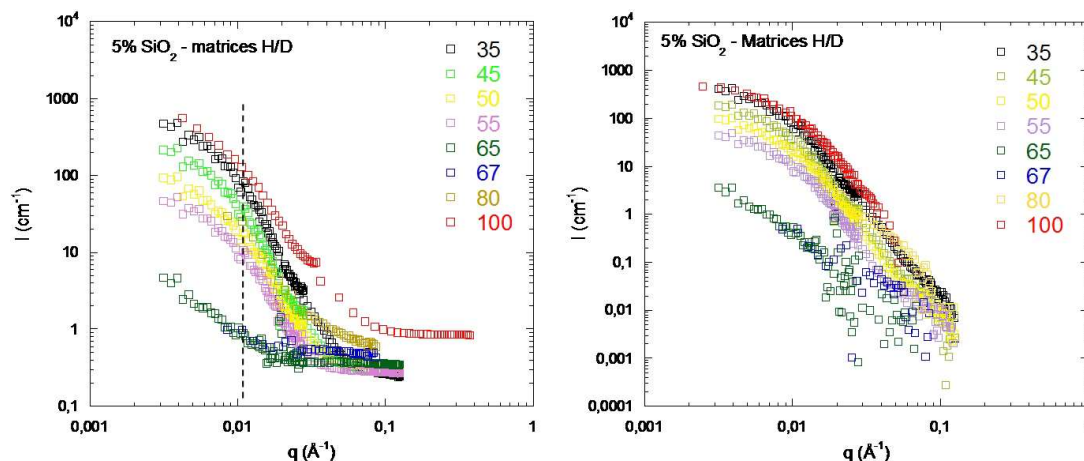


Figure 4.2 – Spectres DNPA des différentes matrices H/D synthétisées. A gauche les spectres bruts, à droite le bruit de fond a été soustrait (*PAXE-LLB*). La légende indique le %v/v en styrène H x_H^{mon} utilisé pour la synthèse des différentes matrices.

rapport qui éteint le signal de la silice, nous traçons pour une valeur de q donnée la valeur de l'intensité en fonction du rapport H/D.

La figure 4.3(a) montre l'intensité diffusée à $q=0.011\text{\AA}^{-1}$ en fonction de la densité de longueur de diffusion attendue de la matrice H/D, c'est à dire de la quantité de styrène H utilisée lors de la synthèse.

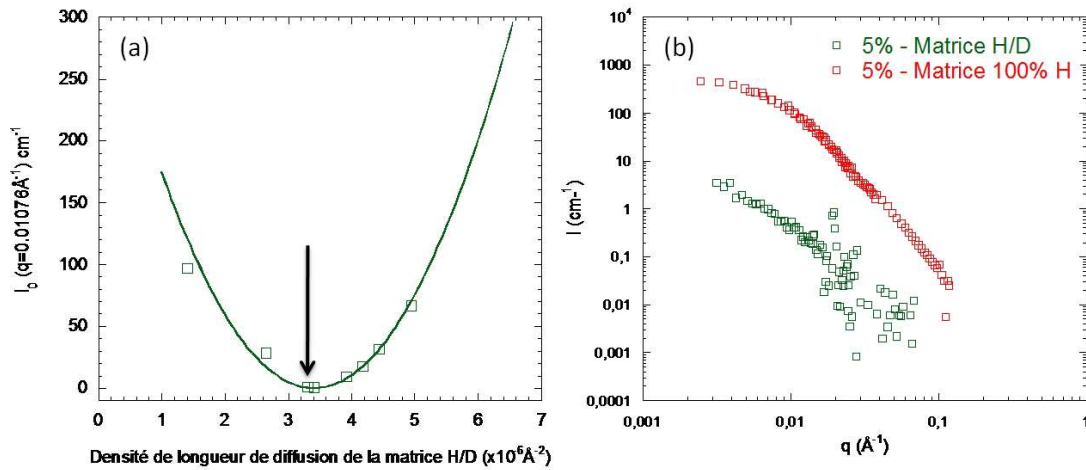


Figure 4.3 – (a) Variation de contraste - (b) 5% SiO₂ dans une matrice totalement hydrogénée (en rouge) et dans la matrice H/D (en vert). La matrice statistique H/D éteint le signal de la silice.

Le point de contraste nul (désigné par la flèche noire) montre qu'une fraction x_H^{mon} de 65% de styrène H éteint le signal de la silice pour une densité attendue de $3.196 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. La figure 4.3(b) montre que le signal DNPA de cette matrice H/D chargée avec 5% est beaucoup plus faible (avec une légère remontée à petit q due à la diffusion des micro-cracks) par rapport au signal DNPA d'une matrice totalement hydrogénée chargée également avec 5% de silice (en rouge). Pour l'ensemble des expériences de contraste moyen nul à quatre composants le rapport $\frac{x_H^{mon}}{x_D^{mon}}$ sera de 65/35.

Dispersion spatiale de la silice. Nous avons vérifié la qualité de la dispersion des silices par DXPA et par MET (tous deux insensibles à la deutériation) dans la matrice statistique H/D. La figure 4.4 présente les résultats.

Les spectres DXPA sont similaires à ceux rencontrés précédemment en matrice H (chapitre 2) ou ceux en contraste moyen nul complet. Les particules de silices forment des petits agrégats à faible concentration et s'arrangent en réseau de charges connectées à plus forte concentration. Les images MET confirment ces résultats et montrent la bonne homogénéité

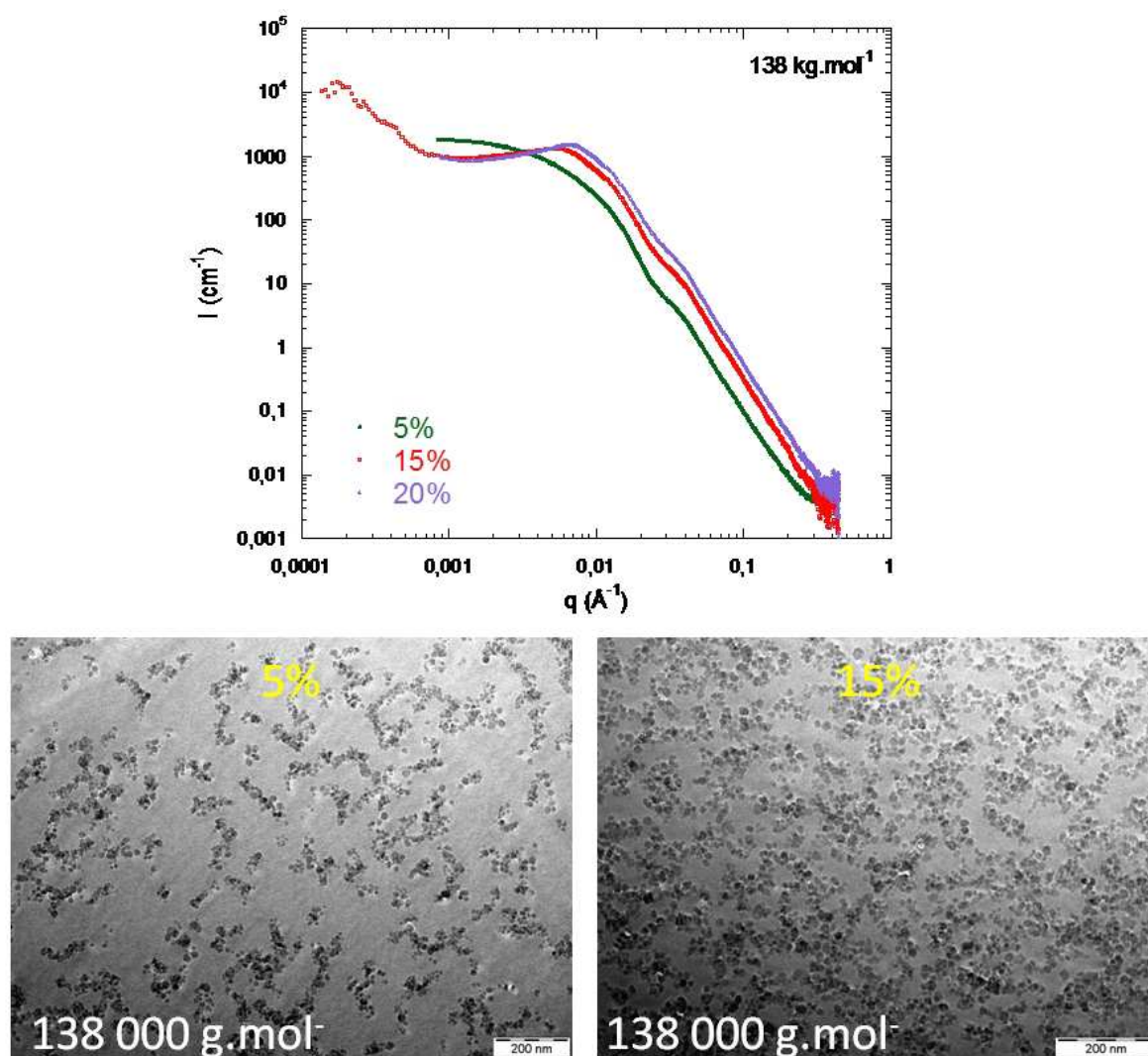


Figure 4.4 – En haut, spectres DXPA des échantillons du contraste moyen nul à quatre composants : 5%, 15% et 20%v/v (en violet) (*ID02-ESRF*). En bas, clichés MET du 5% (à gauche) et 15%v/v (à droite).

de la dispersion à plus grande échelle d'observation. Notons au passage que l'état de deutériation des chaînes n'influence pas la dispersion de la silice.

4.4.2 Résultats sur la conformation

Connaissant la dispersion des particules de silice dans les différentes matrices polystyrène nous allons présenter dans cette partie les résultats obtenus par DNPA sur la conformation des chaînes. Les deux approches (le contraste moyen nul à **trois composants** et le contraste moyen nul à **quatre composants**) seront discutées séparément.

4.4.2.1 Le contraste moyen nul à trois composants

Les matrices non chargées. La figure 4.5 présente les spectres DNPA des matrices non chargées pour des masses de 138, 315, 430 et 1777 kg.mol⁻¹. Le tableau 4.6 détaille les rayons de giration obtenus pour les différentes masse molaires en modélisant par la fonction de Debye (en rouge sur la figure 4.5).

M_w (kg/mol)	R_g (Å)
138	102
315	154
430	175
1777	370

Table 4.6 – Rayons de giration obtenus par la formule de Debye pour les différentes masses molaires.

En fondu le rayon de giration d'une chaîne polystyrène suit la relation :

$$R_g = 0.275.M_w^{1/2} \quad (4.10)$$

Ce qui donne pour 138 kg.mol⁻¹ $R_g=102\text{Å}$, pour 315 kg.mol⁻¹ $R_g=154\text{Å}$, pour 430 kg.mol⁻¹ $R_g=180\text{Å}$ et pour 1777 kg.mol⁻¹ $R_g=370\text{Å}$. Nous constatons que pour les masses de 138, 315 et 430 kg.mol⁻¹ le rayon de giration est du même ordre de grandeur que la valeur théorique attendue. Par contre pour la masse de 1777 kg.mol⁻¹ le signal présente une forte remontée aux petites valeurs de q suivie d'un pic qui est caractéristique d'une décomposition spinodale entre le PS-H et le PS-D¹³⁸. Pour des grandes masses et une certaine fraction en PS-D (ici $x_{PS-D}=0.4$) une demixtion a lieu et des domaines plus ou moins grands de PS-D se forment. Le pic ainsi observé sur les spectres DNPA ($q_{spinodale}=2.10^{-3}\text{Å}^{-1}$) nous donne la

[138] Bruder, F.; Brenn, R. *Physical Review Letters* **1992**, 69, 624–627

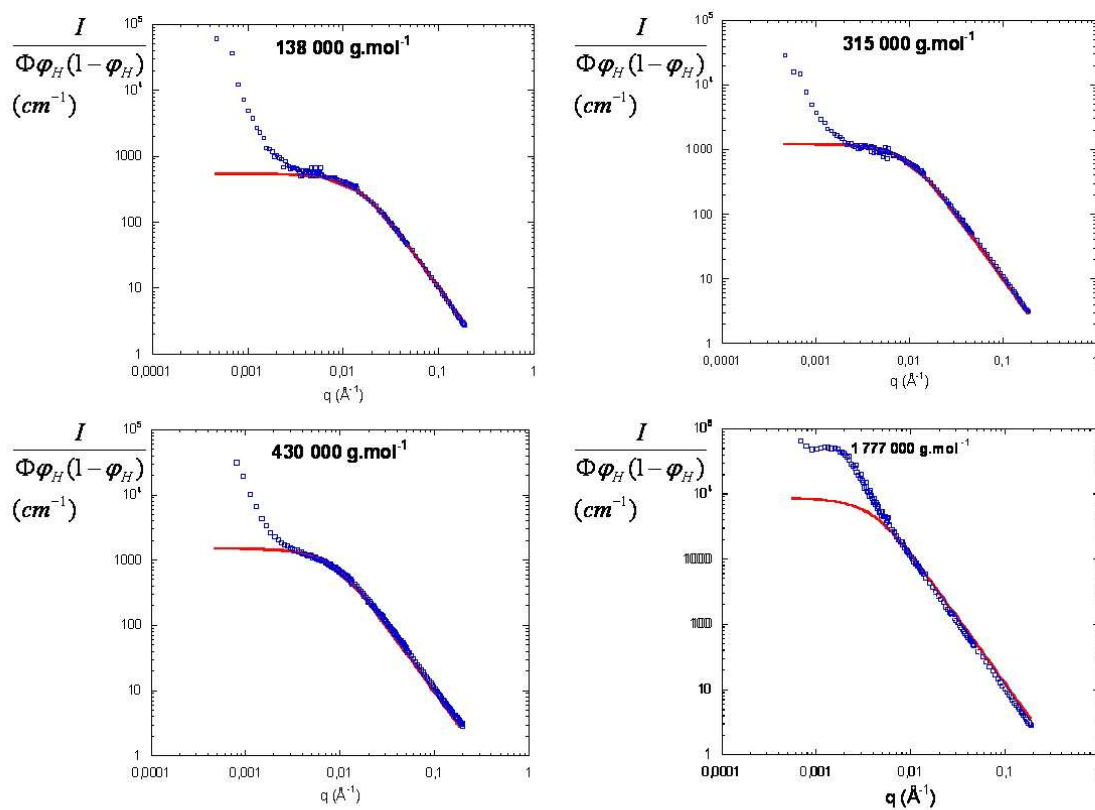


Figure 4.5 – Spectres DNPA (en bleu) des matrices non chargées en fonction de la masse molaire (de 138 à 1777 $kg.mol^{-1}$). Le trait plein rouge correspond à la modélisation par la fonction de Debye.

taille moyenne de ces domaines. L'intensité au pic est très élevée, $\approx 100000 \text{ cm}^{-1}$, environ dix fois celle attendue pour un mélange idéal.

Aux petites valeurs de q , nous retrouvons une remontée de l'intensité en q^{-3} caractéristique d'un signal de micro cracks et de crazes (craquelures) toujours présents.

Les nanocomposites. La figure 4.6 regroupe l'ensemble des spectres DNPA pour les 4 masses molaires où l'intensité est normalisée par $\Phi \cdot \varphi_H \cdot (1 - \varphi_H)$, avec Φ la fraction volumique totale de polymère et φ_H la fraction volumique en PS-H. Les résultats seront discutés en fonction de la masse molaire de la matrice polystyrène.

$M_w = 1777 \text{ kg.mol}^{-1}$. En présence de silice, les nanocomposites présentent également un excès d'intensité aux petites valeurs de q sous forme d'un maximum, aussi présent dans la représentation de Kratky. En supposant la séparation de phase sans la présence de silice, il est raisonnable de penser que le même effet se produit en présence de charges. Le maximum ainsi observé correspondrait à la taille moyenne des domaines. La différence de position entre les maximum pour 5%v/v et 15%v/v traduit la différence de taille des domaines : ils semblent plus grand à 5% qu'à 15%v/v de silice.

Les autres masses molaires. L'excès d'intensité montre qu'un maximum ou un épaulement très net est également observé pour les autres masses molaires et à des fractions volumiques en silice différentes suivant la masse :

- 138 kg.mol^{-1} : à 5% et 15%v/v
- 315 kg.mol^{-1} : à 15% mais pas à 5%v/v
- 430 kg.mol^{-1} : à 5% mais pas à 15%v/v

Les autres spectres (315 à 5%, et 430 à 15%) présentent un signal classique de chaîne de polymère modélisable par la fonction de Debye et par le modèle de chaîne à longueur de persistance décrits plus haut (voir au paragraphe 4.2). Ces spectres se supersposent parfaitement au signal de la matrice non chargée (voir figure 4.7), la conformation des chaînes n'est pas affectée par la présence de charges dans ces cas et le rayon de giration (14.9 nm) ainsi que la longueur de persistance (1 nm) restent identiques.

La disparité et l'absence de logique évidente des autres résultats ne nous permettent pas de conclure de manière claire sur l'influence des charges sur la conformation des chaînes. Les origines possibles du phénomène observé seront discutées au paragraphe 4.4.3.

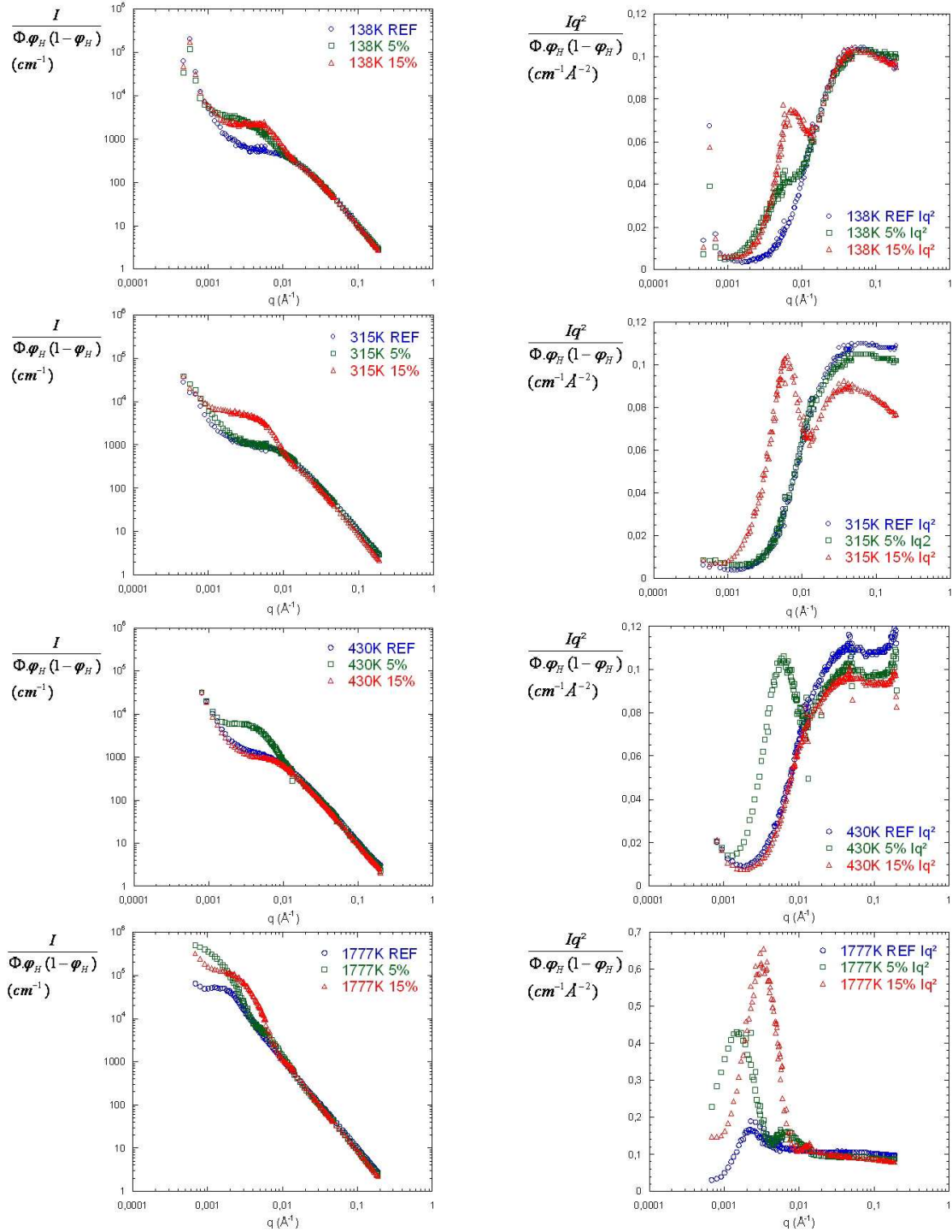


Figure 4.6 – Spectres DNPA dans les conditions de contraste moyen nul à trois composants pour des nanocomposites chargés avec 0%, 5% et 15% en silice. A gauche représentation $I/(\Phi.\varphi_H.(1-\varphi_H)) = f(q)$, à droite représentation de Kratky $Iq^2/(\Phi.\varphi_H.(1-\varphi_H)) = f(q)$. De haut en bas : $M_w=138, 315, 430, 1777$ kg.mol^{-1} (D11-ILL).

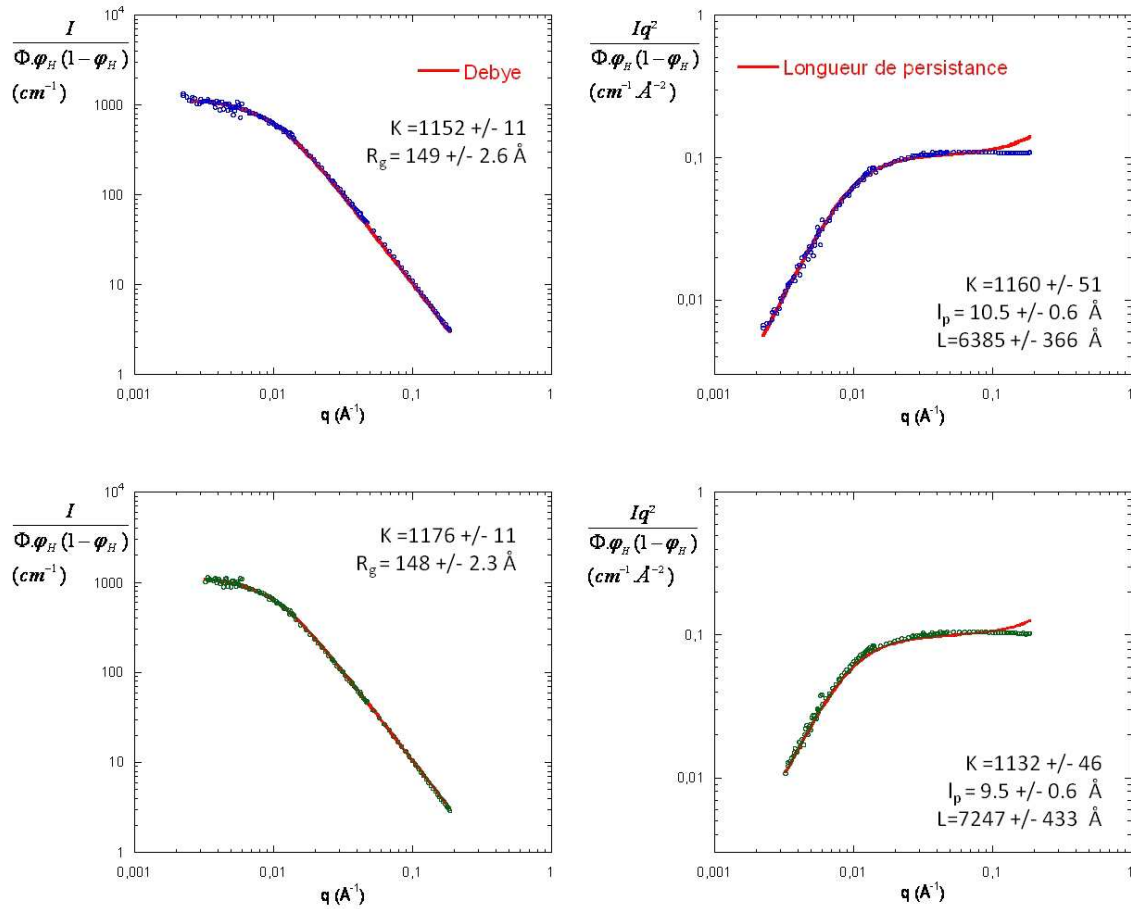


Figure 4.7 – Modélisation de la conformation des chaîne par le modèle de chaîne gaussienne (à gauche) et le modèle de chaîne à longueur de persistance (à droite) pour le 315 kg.mol^{-1} 0% (en haut) et 5%v/v (en bas) en silice. La présence de silice n'affecte pas la conformation des chaînes.

4.4.2.2 Le contraste moyen nul à quatre composants

Dans cette partie, nous présenterons les résultats obtenus pour une masse molaire de matrice de 138 kg.mol^{-1} . La figure 4.8 présente les spectres. La difficulté est de soustraire parfaitement le bruit de fond qui correspond au signal de la matrice statistique H/D (qui a été mesuré) et du bruit de fond incohérent du PS-H et PS-D. Cette soustraction, bien que délicate, doit être faite proprement. Elle va influencer sur l'allure de la courbe aux grands q et risque de fausser les interprétations si elle est mal effectuée. Au final, le signal est obtenu par ce traitement où le terme entre crochets est l'ensemble du bruit de fond à soustraire :

$$I = I_{brute} - [\Phi_{matriceH/D} \cdot (1 - \Phi_{SiO_2}) \cdot I_{matriceH/D} + \varphi_H \cdot I_{inc-H} + \varphi_D \cdot I_{inc-D}] \quad (4.11)$$

où I_{brute} est l'intensité totale, $\Phi_{matriceH/D}$ est la fraction volumique en matrice H/D présente dans l'échantillon (de 75%v/v), Φ_{SiO_2} est la fraction volumique en silice, φ_H et φ_D sont respectivement la fraction volumique en PS-H et PS-D ($\varphi_H + \varphi_D = 0.25$) et I_{inc-H} et I_{inc-D} sont respectivement le niveau d'incohérent du PS-H et du PS-D.

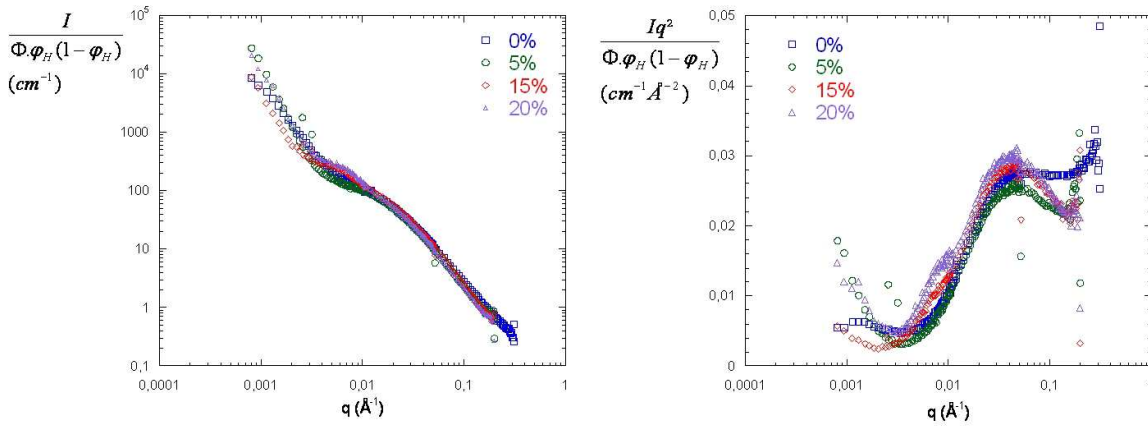


Figure 4.8 – Spectres DNPA pour les échantillons en contraste moyen nul à quatre composants pour différentes fractions volumiques en silice : 0%, 5%, 15% et 20%v/v. A gauche $I/(\Phi \cdot \varphi_H \cdot (1 - \varphi_H)) = f(q)$. A droite, $Iq^2/(\Phi \cdot \varphi_H \cdot (1 - \varphi_H)) = f(q)$. Φ correspond à la fraction volumique en chaîne H et D soit 25%v/v de l'échantillon (*D11-ILL*). La masse molaire des chaînes est de 138 kg.mol^{-1} .

Aux grandes valeurs de q , l'ensemble des courbes se superposent en q^{-2} caractéristique d'une chaîne gaussienne. En représentation $Iq^2/(\Phi \cdot \varphi_H \cdot (1 - \varphi_H)) = f(q)$, la valeur à grand q , dans la littérature, est de 0.11 cm^{-1} ; ici la valeur lue est d'environ 0.028 cm^{-1} , ce qui donne bien, en tenant compte des fractions volumiques en chaînes H et D, 0.112 cm^{-1} (un facteur 4 est à prendre en compte entre ces expériences et le contraste moyen nul à trois composants).

Aux petites et aux moyennes valeurs de q , différents comportements apparaissent suivant la fraction volumique en silice. Les spectres de la matrice non chargée et du nanocomposite chargé à 5%v/v en silice se superposent et peuvent être modélisés par la fonction de Debye avec un rayon de giration de 10.5 nm (voir figure 4.9). En représentation $Iq^2/(\Phi \cdot \varphi_H \cdot (1 - \varphi_H)) = f(q)$ la référence présente un plateau à grand q caractéristique d'une chaîne gaussienne. Pour les échantillons chargés ce plateau n'est plus visible, nous observons une diminution de l'intensité. Il est difficile de conclure dans ce cas à cause de l'incertitude de la soustraction du bruit de fond (expliquée plus haut).

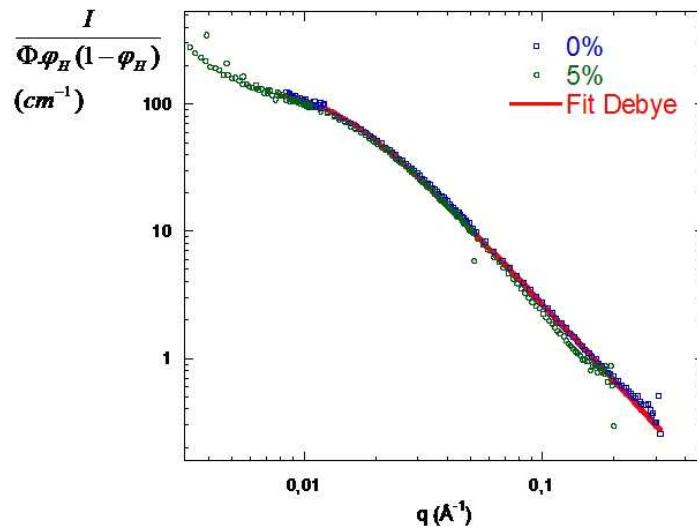


Figure 4.9 – Modélisation par la formule de Debye du facteur de forme d'une chaîne dans les nanocomposites 138 kg.mol^{-1} chargés à 0% et 5%v/v en silice. Le trait plein rouge correspond à la meilleure modélisation avec $R_g = 10.5 + / - 0.1 \text{ nm}$.

A partir de 15%v/v en silice un maximum apparaît et est plus marqué lorsque la fraction volumique en charges augmente. Dans ces cas, il est difficile de conclure sur la conformation des chaînes mais nous pouvons comparer ces courbes avec les courbes obtenues dans l'approche du contraste moyen nul à trois composants (4.4.2.1).

La figure 4.10 présente l'intensité diffusée (en haut) et les facteurs I/I_{ref} obtenus en divisant les spectres par le spectre de la matrice non chargée (en bas) en fonction de la fraction volumique en PS-D présent dans l'échantillon (en bleu, $\Phi_{PS-D} = 0.4$ et en vert, $\Phi_{PS-D} = 0.1$) pour deux concentrations en silice (5%v/v à gauche et 15%v/v à droite). En contraste moyen nul complet un maximum est clairement visible pour les deux concentrations en silice. Par contre en contraste moyen nul partiel le facteur de structure à 5%v/v est

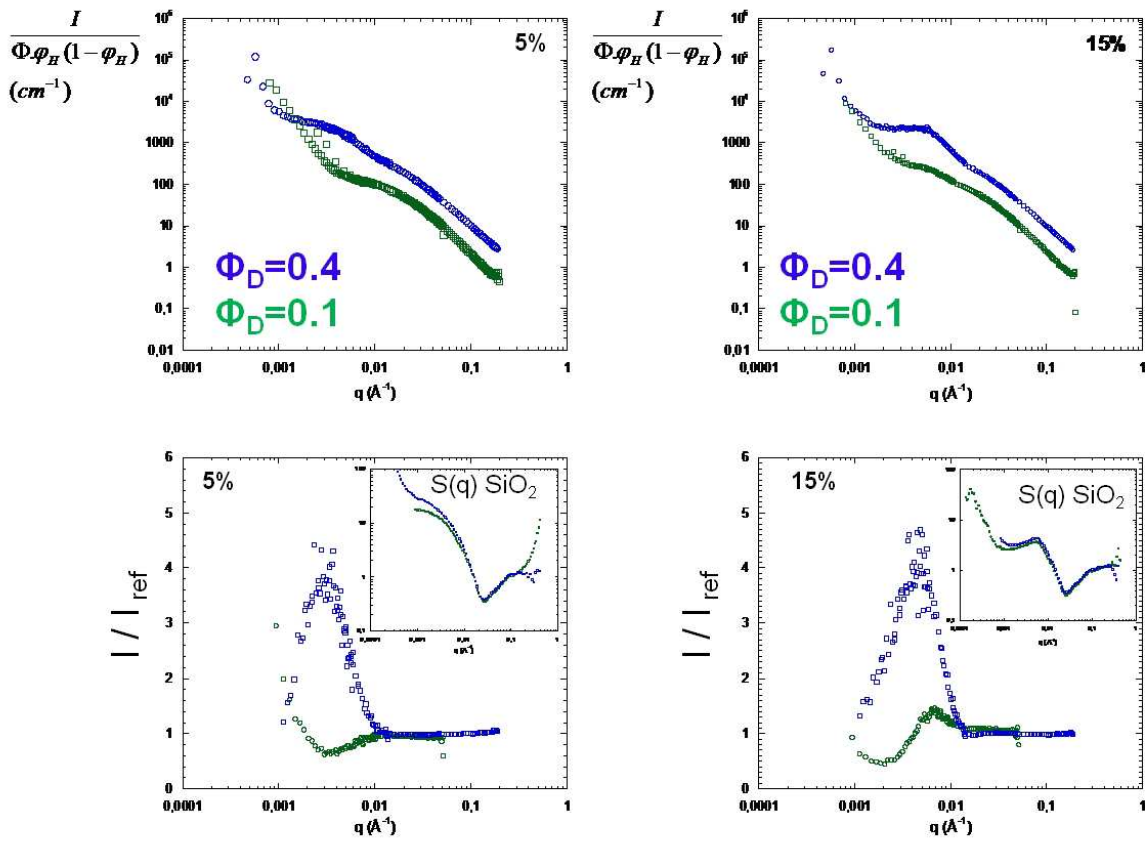


Figure 4.10 – Effet de la fraction volumique en PS-D pour une masse molaire de 138 kg.mol^{-1} sur des nanocomposites chargés à 5%v/v (à gauche) et 15%v/v (à droite). En haut, $I/(\Phi \cdot \varphi_H \cdot (1 - \varphi_H)) = f(q)$. En bas, normalisation par le signal de la matrice non chargée. En bleu, $\Phi_{PS-D} = 0.4$. En vert, $\Phi_{PS-D} = 0.1$.

égal à un et à 15%v/v il présente un léger maximum. La seule différence entre ces deux approches est la fraction volumique en PS-D présente dans l'échantillon ($x_{PS-D}=0.4$ pour le contraste moyen nul complet, contre 0.1 pour le contraste moyen nul partiel). Par conséquent le phénomène observé dépend de la fraction volumique en polystyrène deutéré.

4.4.2.3 Conclusions

La mesure de la conformation des chaînes polymère en présence de silice est faisable grâce à la technique du contraste moyen nul. Deux approches ont été étudiées afin d'étudier l'effet de la fraction volumique en charge, de la masse molaire de la matrice et de la quantité de PS_D sur la conformation. Nous avons observé :

1. Pour deux cas (138 et 315 kg.mol⁻¹ 5%v/v), sur l'ensemble du signal DNPA, la conformation n'est pas affectée et les rayons de giration modélisés sont identiques aux rayons de giration des matrices non chargées. La silice ne modifie donc pas la conformation de la chaîne polymère.
2. Pour les autres cas, aux valeurs de q intermédiaires, la conformation n'est également pas modifiée par la présence de charges. Néanmoins, aux petites valeurs de q , un maximum apparaît et les conditions de son apparition ne sont pas claires.

Dans le paragraphe suivant nous essayerons de lister l'ensemble des origines possibles qui peuvent expliquer ce phénomène.

4.4.3 Origines possibles

Nous discuterons dans cette partie des origines possibles expliquant les mesures de DNPA. Quatre origines seront abordées et détaillées et nous essayerons de discuter de leur probabilité :

- Impossibilité d'éteindre parfaitement le signal de la silice.
- Résurgence du facteur de structure de la silice.
- Adsorption préférentielle à la surface de la silice.
- Démixtion du PS-D induite par la présence de la silice.

La figure 4.11 récapitule schématiquement l'ensemble de ces origines.

4.4.3.1 Le matching parfait de la silice est-il impossible ?

Le signal de la silice ne serait pas parfaitement éteint et le maximum correspondrait au maximum observé sur les spectres DXPA de la silice (voir schéma 4.11 en haut). Cette première explication nous semble peu vraisemblable. Le point de contraste nul a été vérifié

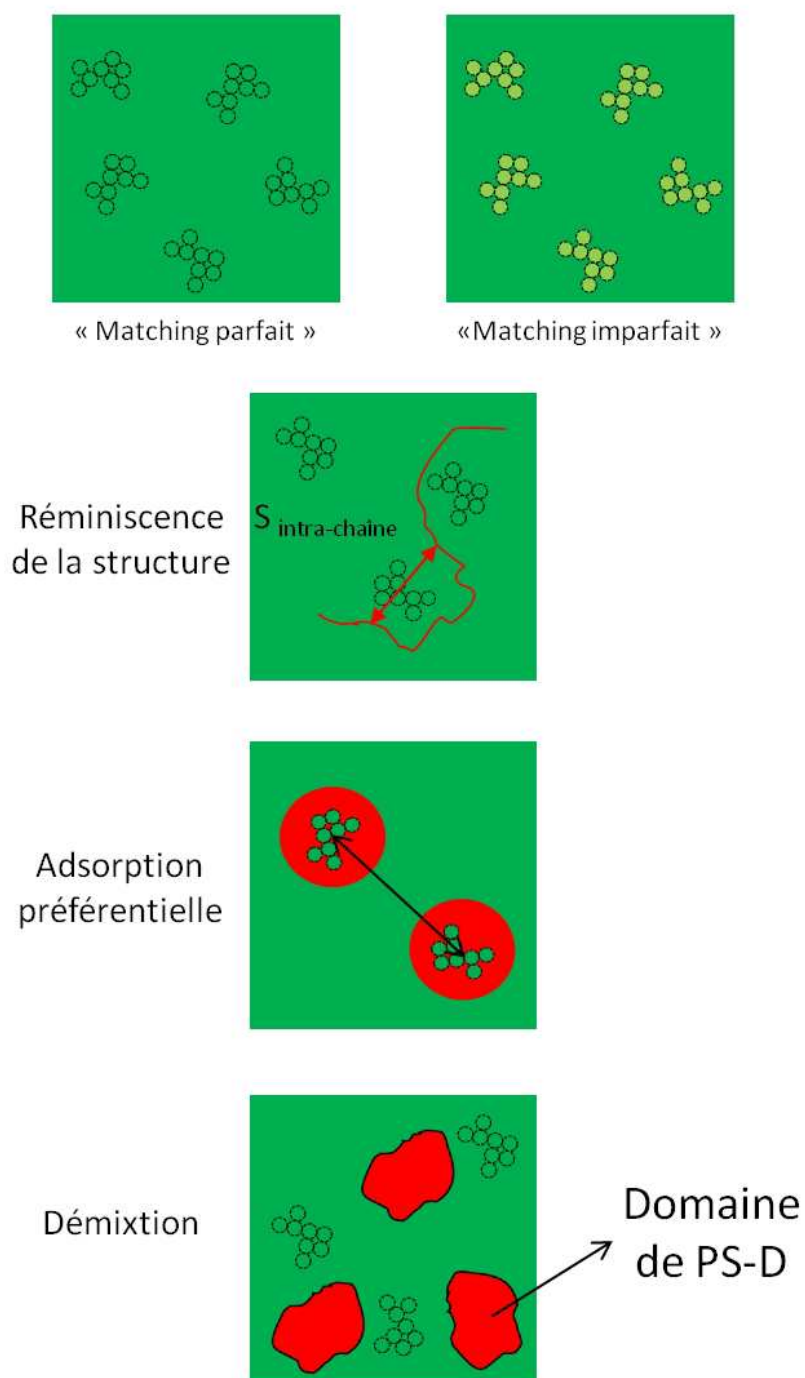


Figure 4.11 – Schémas résumant l'ensemble des origines possibles expliquant les courbes DNPA. De haut en bas : mauvais matching, résurgence de la structure, adsorption préférentielle, démixtion induite par la silice.

expérimentalement pour l'approche du contraste moyen nul à quatre composants. De plus, des invraisemblances apparaissent : pour la masse 315 kg.mol^{-1} le matching fonctionne pour 5%v/v en silice mais pas pour le 15%v/v. Enfin, pour ce même cas, la position du maximum ne correspond pas exactement à la position du pic observé en DXPA (voir figure 4.12). La mêmes observations peuvent être faites pour la masse de 1777 kg.mol^{-1} . Par conséquent ce maximum ne provient pas d'une contribution de la silice non éteinte.

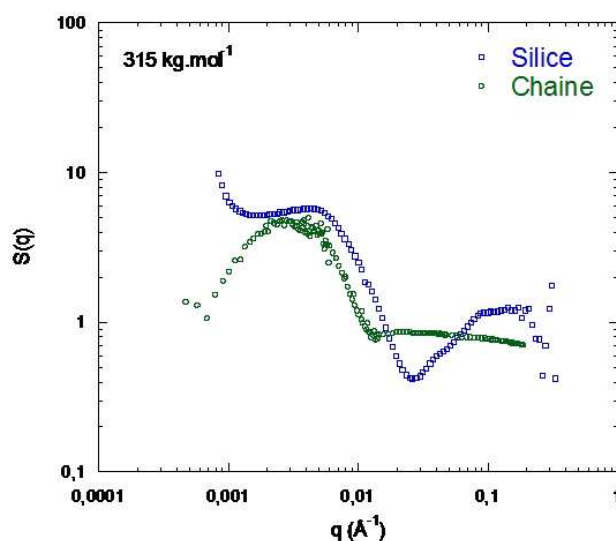


Figure 4.12 – Facteurs de structure : de la **silice** (en bleu), et de la **chaîne** (en vert) pour le nanocomposites 315 kg.mol^{-1} à 15%v/v en silice.

4.4.3.2 Résurgence du facteur de structure de la silice

Une autre explication serait que ce maximum soit une résurgence tout à fait naturel des corrélations de position de la silice dans le signal intra-chaîne. Les chaînes contournent les zones occupées par la silice et redessinent le facteur de structure. L'intensité diffusée correspondrait à un produit de convolution du facteur de structure de la silice avec un facteur de forme de chaînes. Ce cas a déjà été observé pour des polyélectrolytes¹³⁹, où le pic de corrélation du Vycor est présent dans le signal mesuré en contraste moyen nul. Dans un cas extrême où la chaîne (même de faible masse molaire) épouserait l'ensemble de la structure, le pic serait un facteur de structure intra-chaîne (voir deuxième schéma sur la

[139] Gilbert, E. P. ; Auvray, L. ; Lal, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4942–4948

figure 4.11). Dans le même temps la chaîne serait sensiblement plus étirée et présenterait par conséquent soit une longueur de persistance plus importante, ce qui pourrait expliquer le niveau du plateau plus faible dans la représentation Iq^2 , soit une pente en $I=f(q)$ à moyen q plus petite et proche du q^{-1} caractéristique d'un bâtonnet. Dans notre cas, cela n'est pas observé.

4.4.3.3 Adsorption préférentielle à la surface de la silice

Le maximum observé pourrait être dû à une adsorption préférentielle du PS-D à la surface de la silice. Ce PS-D enroberait les particules et le signal neutron observé serait celui d'une couronne de polymère (voir troisième schéma sur la figure 4.11). Cette hypothèse pose le problème de la validité du contraste moyen nul. En effet, au voisinage des agrégats, il ne serait plus valable sur toute la gamme en q , alors qu'au sein de la matrice, plus loin de la surface des agrégats, cette validité serait conservée. Cette hypothèse est difficilement vérifiable et devrait être observée sur tous les spectres DNPA, ce qui n'est pas le cas. De plus, ceci n'expliquerait pas l'incohérence observée entre les chaînes 315 kg.mol⁻¹ (maximum à 15%v/v en silice) et 430 kg.mol⁻¹ (absence à 15%v/v et présence à 5%v/v).

4.4.3.4 Démixtion du PS-D induite par la présence de la silice

En connaissant l'effet de démixtion pour une masse de 1777 kg.mol⁻¹, l'effet observé pourrait être une démixtion induite par la présence de la silice. Le maximum nous donnerait alors la taille moyenne des domaines de PS-D. Le problème pour cette hypothèse est de savoir quelles sont les conditions d'apparition de cette démixtion (les résultats ne montrant pas de cohérence entre eux). Cependant il a été observé dans un mélange de polymère H et D une décomposition spinodale à partir d'une surface^{140,141}. Les auteurs attribuent cette décomposition à l'attraction préférentielle du polymère D à la surface. De plus l'amplitude de la décomposition est modulée par la force de l'interaction entre la surface et le polymère¹⁴².

Nous avons voulu étudier **l'influence de la température** sur la conformation des chaînes et sur un possible phénomène de démixtion. Pour cela nous avons mesuré l'intensité diffusée à différentes températures de différents nanocomposites : le 315 kg.mol⁻¹ à 0%v/v, 5%v/v et 15%v/v. Ces mesures ont été faites sur toute la gamme en q , sauf pour l'échantillon à 15%v/v où nous nous sommes focalisé sur le domaine à petits q (qui est le plus intéressant

[140] Jones, R. A. L.; Norton, L. J.; Kramer, E. J.; Bates, F. S.; Wiltzius, P. *Physical review letters* **1991**, 66, 1326–1329

[141] Geoghegan, M.; Nicolai, T.; Penfold, J.; Jones, R. A. L. *Macromolecules* **1997**, 30, 4220–4227

[142] Rysz, J.; Bernasik, A.; Ermer, H.; Budkowski, A.; Brenn, R.; Hashimoto, T.; Jedlinski, J. *Europhysics letters* **1997**, 40, 503–508

à cause de la présence d'un maximum). Les échantillons sont placés dans un four à pression atmosphérique régulé en température dans une enceinte. Pour chaque température plusieurs mesures ont été effectuées afin de s'assurer que l'échantillon n'évoluait pas dans le temps.

Observons d'abord le cas 5%v/v de silice qui ne présente pas de différence avec le cas 0%. La figure 4.13 présente les spectres DNPA normalisés des échantillons pour une masse de 315 kg.mol^{-1} à 0%v/v et 5%v/v à différentes températures : 27°C, 42°C, 57°C, 77°C, 97°C, 117°C, 127°C, 142°C. L'ensemble des courbes se superposent, ces mesures ne montrent donc

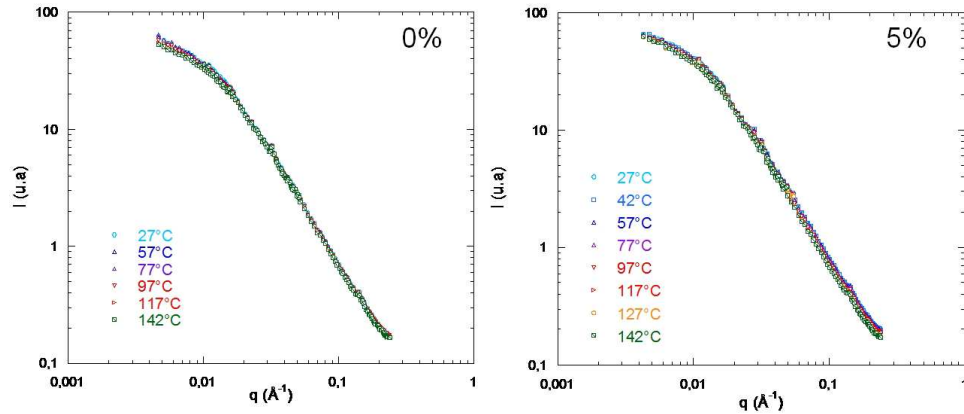


Figure 4.13 – Spectres DNPA $I=f(q)$ pour une masse de 315 kg.mol^{-1} sans charges (à gauche) et chargé à 5%v/v en silice Nissan (à droite) à différentes températures (*PAXY-LLB*).

aucun effet de la température.

Observons ensuite le cas 15%v/v de silice où un excès d'intensité apparaît. La figure 4.14 montre l'intensité brute de l'échantillon à 15%v/v en silice à différentes températures (25°C, 80°C, 100°C, 120°C, 130°C).

Nous constatons une superposition de toutes les courbes traduisant la non modification de la conformation des chaînes lorsque l'on augmente la température. Le maximum est toujours présent et sa position reste invariante avec la température. Il n'y a donc aucun effet de la température. Si une démixtion a lieu en présence de la silice elle serait purement entropique, c'est à dire que le paramètre $\chi_{HD}=(\Delta H_{HD}/RT)$ (où ΔH_{HD} est une enthalpie de mélange HD) n'est pas pertinent (notons quand même que les températures maximales (142°C) restent modérées et plus proches de T_g , ce qui maintient des vitesses d'évolution lentes).

4.5 Conclusions

Afin de mesurer la conformation des chaînes de polymère en présence de silice nous avons utilisé la technique du contraste moyen nul qui nous permet de mesurer directement le facteur

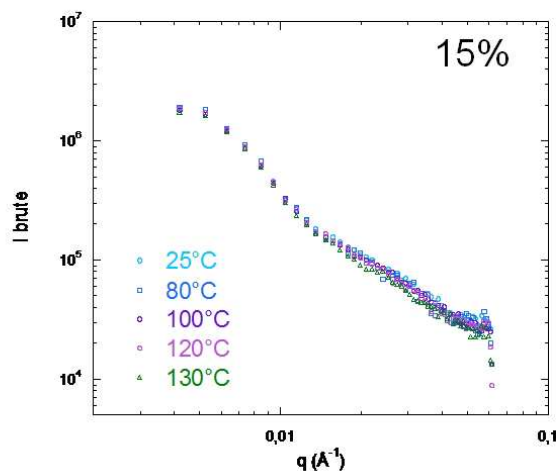


Figure 4.14 – Tracé des intensités brutes $I=f(q)$ pour une masse de 315 kg.mol^{-1} à 15%v/v à différentes températures (PAXE-LLB).

de forme moyen d'une chaîne. De nos résultats nous pouvons conclure que la conformation des chaînes n'est pas modifiée par la présence de charges. Ceci est une information importante qui nous permet d'invalider d'ores et déjà la contribution de la conformation sur le renforcement mécanique macroscopique mesuré (voir chapitre 3). Cela nous permettra également de mesurer la conformation des chaînes à l'état étiré.

Cependant, un phénomène particulier a été observé sur certaines mesures DNPA : l'apparition d'un excès d'intensité sous la forme d'un maximum (ou d'un épaulement) dont l'origine n'est pas encore comprise. Cela pourrait s'expliquer par une adsorption préférentielle à la surface de la silice ou par une démixtion induite par la présence de la silice. Mais les conditions d'apparition sont variables. Dans le cas des chaînes de $138000 \text{ g.mol}^{-1}$, elles semblent cohérentes : la variation de cet excès avec le taux de silice et avec le taux de chaînes H et D est croissante dans les deux cas. Il semble bien corrélé avec le facteur de structure de la silice même si les maxima ne coïncident pas. Par contre, pour les masses un peu plus grandes (315 et 430 kg.mol^{-1}), l'évolution n'est plus monotone et semble contradictoire avec le 138 kg.mol^{-1} et aussi entre elles.

CHAPITRE V

Chapitre 5

Evolution de la structure des charges et de la conformation des chaînes sous déformations de fortes amplitudes

La distribution des contraintes et des déformations dans les nanocomposites déformés sont au coeur de la compréhension des mécanismes du renforcement. Le suivi de l'évolution de la structure des charges et de la conformation des chaînes sous étirement permet de comprendre comment interagissent les charges entre elles et comment se déforment les chaînes polymères. Il s'agit de relier une propriété macroscopique comme le renforcement mécanique à une réorganisation spatiale des charges et à des modifications possibles des champs de déformation des chaînes en fonction du taux d'élongation λ .

La structuration des charges et la conformation des chaînes à l'état non étiré ont été étudiées aux chapitres précédents. Dans ce chapitre nous présenterons les résultats de l'évolution de la structure et de la conformation sous étirement et nous tenterons de mettre en évidence des modifications de leurs organisations au sein des échantillons. Ils seront discutés en fonction de la fraction volumique en charges, du type de charges, de la nature de la matrice et du taux d'élongation. La DXPA, couplée à des images de microscopie, a permis de suivre l'arrangement spatial des charges sous déformation. La DNPA, par la technique du contraste moyen nul présentée au chapitre 4, donne des informations sur la conformation des chaînes étirées en présence de charges. En couplant ces mesures, nous pouvons discerner l'influence des charges d'une part, et du polymère d'autre part, dans les processus mis en jeu lors d'une forte déformation des nanocomposites.

5.1 Introduction

Au chapitre 1 nous avons pu constater que l'évolution de la structure des charges et de la conformation des chaînes sous déformation était peu étudiée dans la littérature et qu'il était nécessaire d'utiliser des techniques de caractérisation complémentaires entre elles pour finement caractériser les échantillons sur l'ensemble des domaines de tailles caractéristiques. Néanmoins, quelques travaux ont étudiés les processus intervenant lors de la déformation des nanocomposites. De ces études il ressort un ensemble de résultats différents suivant les systèmes d'étude. Certains auteurs mettent en évidence des hétérogénéités locales dans la structure qui s'explique par des champs de déformation des chaînes polymères inhomogènes au voisinage des charges. Par exemple, Le Diagon et al.⁹¹ ont observé une perte d'affinité locale du déplacement des charges par AFM du au confinement du polymère entre les charges. D'autres auteurs¹¹² observent une déformation affine des charges avec, dans le même temps, une perte d'affinité de la déformation des chaînes par DNPA.

Au chapitre 2 nous avons étudié la structuration des charges dans différents systèmes nanocomposites et mis en évidence des modifications de structure en fonction de différents paramètres tels que la fraction volumique, le type de charge ou la nature de la matrice. Au chapitre 3 (propriétés mécaniques), nous avons mis en évidence une modification du renforcement en fonction de l'arrangement spatial des charges au sein de la matrice et, au chapitre 4 nous avons étudié la conformation des chaînes polymères en présence de charges et observé son absence de modification en présence de charges. Dans ce chapitre nous suivrons l'évolution de la structure et de la conformation à l'échelle locale lorsque les nanocomposites sont soumis à des déformations de fortes amplitudes.

5.2 Les différents modèles de déformation des chaînes

Nous introduirons ici les modèles pour la chaîne développés depuis longtemps, les modèles pour les charges étant peu développés.

Nous considérons ici une chaîne dans un fondu enchevêtré, dans un domaine de temps t où existent trois repères, le temps τ_A de la relaxation à l'échelle de l'enchevêtrement, le temps τ_R de Rouse de rétraction de la chaîne dans le tube et un temps τ_{rept} correspondant à la fin du plateau de module élastique dit caoutchoutique. Jusqu'à τ_R , l'échelle à laquelle la chaîne est relaxée peut être prise en compte en décrivant la chaîne comme si elle passait

[91] Le Diagon, Y. ; Mallarino, S. ; Fretigny, C. *Eur. Phys. J E* **2007**, 22, 77–83

[112] Westermann, S. ; Kreitschmann, M. ; Pyckhout-Hintzen, W. ; Richter, D. ; Straube, E. ; Farago, B. ; Goerigk, G. *Macromolecules* **1999**, 32, 5793–5802

par une série de jonctions séparées par un nombre de maillons¹⁴³.

Nous nous bornerons à un rappel très simplifié de ce qui se passe entre deux maillons en décrivant une chaîne étirée uniquement par ses extrémités. Nous reprendrons ces modèles plus loin pour obtenir un ordre de grandeur de la dépendance du rayon de giration avec le taux d'élongation λ .

Trois modèles de déformation sont généralement considérés : le modèle de la déformation affine, le modèle à jonction affine et le modèle du réseau fantôme. Considérons la déformation d'un réseau formé de chaînes initialement orientées de manière aléatoire et de noeuds de réticulation (appelés jonctions). Les différentes chaînes s'allongent différemment suivant leur orientation.

Dans le **modèle de déformation affine totale**, tous les segments d'un réseau de chaînes se déplacent de façon affine et ce quelle que soit l'échelle d'observation considérée. Ainsi, si la déformation est affine, toute taille caractéristique du système ξ_0 suit les relations suivantes après un étirement à un taux d'élongation λ :

Dans la direction parallèle à l'étirement ($//$) :

$$\xi_{//} = \xi_0 \cdot \lambda \quad (5.1)$$

Dans la direction perpendiculaire à l'étirement (\perp) :

$$\xi_{\perp} = \xi_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (5.2)$$

où λ est le taux de déformation.

Il reste que le modèle ne correspond pas à l'élasticité entropique observée. On laisse donc, dans le **modèle à jonction affine**^{32,33}, les chaînes relaxer tout en maintenant les jonctions déplacées affinement. La déformation microscopique mesurée est égale à la déformation macroscopique appliquée. La force globale s'obtient donc en intégrant les contributions individuelles de chaque chaîne. L'élasticité est d'origine entropique : elle correspond au grand nombre de conformations que la chaîne peut prendre entre ses extrémités²⁷.

L'hypothèse selon laquelle les chaînes sont libres de fluctuer alors que leurs jonctions sont fixes semble incohérente. Le **modèle du réseau fantôme**³⁴ va tenir compte de ses fluctua-

[143] Boué, F. *Adv. Pol. Sci.* **1987**, 82,

[32] Kuhn, V. W. ; Grunn, F. *J. Polymer Science* **1946**, 1, 183–199

[33] Wall, F. T. ; Flory, P. J. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 1435–1439

[27] Combette, P. ; Ernoult, I. *Physique des polymères - Tome 2 : Propriétés* ; Collection enseignement des sciences, Hermann éditeurs, 2006

[34] James, H. M. ; Guth, E. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, 11, 455–481

tions : les chaînes sont considérées comme indépendantes entre elles et peuvent se traverser elles-mêmes et entre elles (dont le terme de fantôme). Le vecteur joignant les extrémités d'une chaîne dépend donc d'une valeur moyenne et d'une fluctuation aléatoire. A l'état déformé les valeurs moyennes subissent une déformation affine alors que les fluctuations sont indépendantes de la déformation. L'amplitude de celles-ci est de l'ordre du rayon de giration de la chaîne. Donc la déformation moyenne des noeuds est affine mais localement, à l'échelle de la sous-chaîne, cette affinité n'est pas conservée.

Cette description du comportement des chaînes ramène à la théorie de l'élasticité caoutchoutique (notion développée au chapitre 1). Nous pouvons craindre que l'ajout de charges rendent la description plus complexe à priori.

5.3 Traitement des spectres anisotropes

Avant de décrire les résultats, nous allons détailler le protocole de traitement des figures 2D obtenues lors d'une expérience de diffusion aux petits angles (X ou neutrons).

En utilisant les techniques de diffusion nous pouvons suivre l'évolution de la structure des charges et des chaînes sous déformations par l'étude des figures de diffusion 2D observables directement sur le détecteur. L'étude des films étirés nous permet de suivre cette évolution en fonction du taux d'élongation afin de les relier au renforcement mécanique mesuré. Nous observons un changement de forme de la figure de diffusion : passage d'un spectre circulaire caractéristique d'échantillon isotrope (non étiré) à une forme anisotrope (ellipse, losange, papillon...) preuve d'une orientation préférentielle dans une direction particulière.

5.3.1 Les figures de diffusion 2D

Dans le cas d'échantillons étirés, les figures de diffusion observées sont plus ou moins anisotropes suivant l'échelle d'observation à laquelle on se situe (figure 5.1). Lors d'une expérience de diffusion aux petits angles, différentes configurations sont nécessaires pour avoir une gamme en q la plus large possible. Ces configurations se définissent par la longueur d'onde et la distance échantillon/détecteur (voir annexe A). A chaque configuration une figure de diffusion est observable.

Aux grandes valeurs de q (GA), les figures sont la plupart du temps isotropes ou très faiblement anisotropes. A cette échelle d'observation l'étirement ne provoque aucune anisotropie. En effet, à cette courte échelle, les chaînes sont peu déformées ainsi que les amas de silice. Par contre aux valeurs de q intermédiaires (MA) et aux petites valeurs de q (PA), les figures de diffusion sont clairement anisotropes, l'anisotropie induite par l'étirement est mesurable. Une première analyse de ces figures de diffusion 2D consiste à estimer la déformation

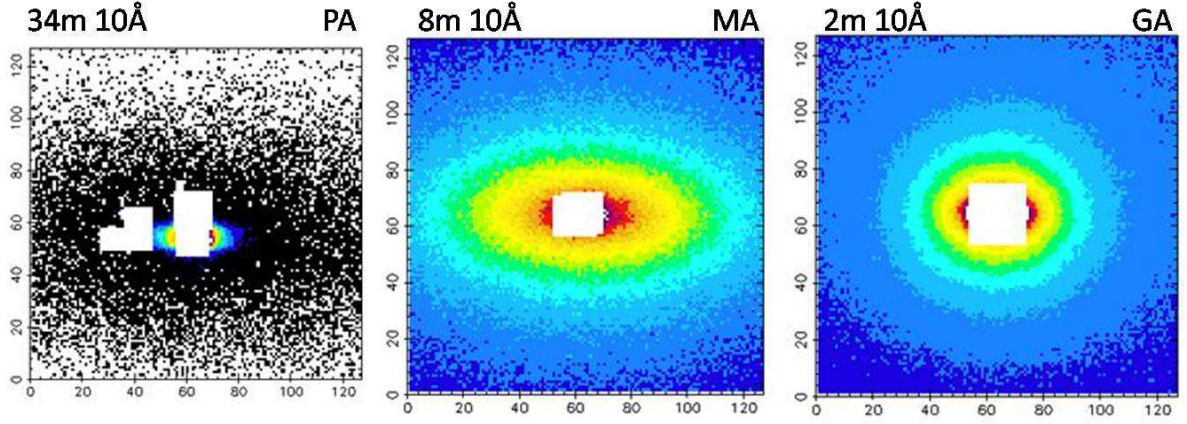


Figure 5.1 – Figures de diffusion obtenues par DNPA pour des chaînes étirées à trois configurations différentes. De gauche à droite, PA ($0.00093\text{\AA}^{-1} < q < 0.0109\text{\AA}^{-1}$), MA ($0.0055\text{\AA}^{-1} < q < 0.0405\text{\AA}^{-1}$), GA ($0.01\text{\AA}^{-1} < q < 0.23\text{\AA}^{-1}$). La longueur d'onde et la distance échantillon/détecteur de chaque configuration sont indiquées au dessus des clichés 2D (*D11-ILL*).

locale et de la comparer avec la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon. Prenons le cas le plus simple où les figures sont des ellipses. Une mesure de l'anisotropie locale peut être obtenue en faisant le rapport des deux dimensions caractéristiques d'une ellipse (figure 5.2 à gauche), c'est à dire la longueur et la largeur d'une même ligne d'iso-intensité. L'axe vertical z est l'axe parallèle à l'étirement et l'axe horizontal x est l'axe perpendiculaire. La déformation locale λ^* est alors obtenu par la relation 5.3 :

$$\lambda^* = \left(\frac{x}{z}\right)^{2/3} \quad (5.3)$$

Il s'agit ensuite de suivre l'évolution de la déformation locale λ^* avec le vecteur de diffusion q et de la comparer avec la déformation macroscopique λ appliquée à l'échantillon.

Lorsque les figures ne sont plus des ellipses (papillons par exemple), cette analyse est moins significative. Elle s'applique ainsi très bien au cas du facteur de forme de la chaîne qui sera toujours proche d'une ellipse mais pas à des interactions entre chaînes ou charges.

5.3.2 Le regroupement par secteur angulaire

Par la suite, le traitement des figures anisotropes consiste à regrouper les données dans les deux directions caractéristiques de la déformation : dans le sens parallèle ($//$) et perpendiculaire (\perp) à l'étirement (figure 5.2). Des secteurs angulaires vont permettre de sélectionner les données et l'angle d'ouverture est modulable et dépend de la forme de la figure de diffusion (pour la figure 5.2 à droite, il est de 45°). Ainsi, lorsque ces regroupements sont effectués,

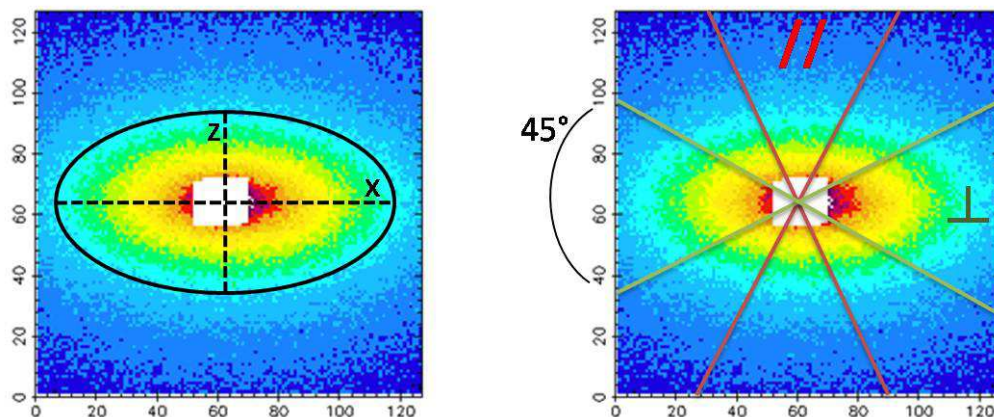


Figure 5.2 – A gauche, axe x et z caractéristiques de l'ellipse. A droite, découpage angulaire dans la direction **parallèle** et **perpendiculaire** à l'étirement. L'angle d'ouverture est de 45° .

nous obtenons deux spectres 1D, un pour chaque direction. Par conséquent, à partir d'une figure de diffusion 2D, nous obtenons deux spectres 1D, un dans la direction parallèle, l'autre dans la direction perpendiculaire. Nous pouvons bien sûr obtenir un spectre dans **n'importe quelle direction**. Cela peut être particulièrement utile quand les formes de contour perdent leur aspect elliptique simple (pour adopter une forme papillon par exemple).

5.4 Réorganisation des charges sous déformation

Dans cette partie, la réorganisation des charges sous étirement a été étudiée en fonction de la fraction volumique, de la nature de la matrice et du type de charges. L'objectif est de mesurer d'éventuelles modifications à la suite de déformations macroscopiques de fortes amplitudes.

5.4.1 Remarques préliminaires sur l'effet d'une déformation sur l'intensité diffusée

IL semble important, avant de présenter l'ensemble des résultats, de discuter de l'effet d'une déformation sur les spectres DXPA et plus particulièrement sur les évolutions possibles du facteur de forme de l'agrégat et du facteur de structure inter-agrégat sous déformation. De manière générale, deux effets vont être possibles :

- cas (I) : les agrégats se déforment ainsi que les distances inter-agrégats.
- cas (II) : les agrégats s'orientent mais ne se déforment pas, seules les distances entre eux se déforment.

Ces deux effets peuvent aboutir aux mêmes spectres en DXPA et toute la difficulté va résider dans leur interprétation. Il faut découpler l'évolution à la fois du facteur de forme de l'agrégat P_{agg} et du facteur de structure inter-agrégat S_{inter} . Dans le cas (I), à la fois le facteur de forme P_{agg} et le facteur de structure sont modifiés. Cela se traduit sur les spectres DXPA par un décalage aux petits q du S_{inter} et d'une diminution de la pente aux q intermédiaires du P_{agg} . Dans le cas (II), le S_{inter} va également se décaler aux petits q et le facteur de forme P_{agg} va dépendre de l'orientation des agrégats. Par conséquent, la distinction de ces deux effets est difficile.

Pour analyser nos données en éliminant la partie triviale de la variation à grands q , il est dangereux de diviser par le facteur de forme de l'agrégat, qui peut se déformer ou s'orienter. **Nous avons choisi de diviser l'ensemble des spectres par le facteur de forme des billes primaires** car celui-ci est indéformable.

5.4.2 Faibles fractions volumiques

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux nanocomposites faiblement chargés en particules de silice (5%v/v) et étudier l'influence de différents paramètres sur l'évolution sous forte déformation des charges dans la matrice polymère. Ainsi les effet du taux d'élongation, de la nature de la matrice et de la taille des particules primaires seront successivement présentés.

5.4.2.1 Influence du taux d'élongation

La figure 5.3 présente les figures de diffusion 2D obtenues par DXPA sur des nanocomposites Nissan/PS chargés à 5%v/v à différents taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 4$.

Les changements induits dans les clichés de diffusion 2D en augmentant le taux d'élongation sont visibles sur cette figure. Nous observons le passage d'une figure circulaire caractéristique d'échantillon isotrope non étiré à la formation d'une figure dont l'enveloppe aux grands q est une ellipse qui s'aplatit lorsque l'on augmente l'étirement. Cette forme elliptique aux grands q est caractéristique d'une déformation ou d'une orientation des agrégats dans le sens de l'étirement. Aux plus petits q (partie centrale des images) apparaît, pour $\lambda=2$, un trait fin horizontal encadré au-dessus et au-dessous par deux contours elliptiques. Ce trait fin disparaît à $\lambda=4$ tandis que les ellipses se renforcent et semblent être les ailes d'un papillon. Certaines figures de diffusion ont été expliquées dans les cas des nanocomposites par Oberdisse et al.⁹⁶. Le rapprochement des charges dans la direction perpendiculaire réduit

[96] Oberdisse, J.; Rharbi, Y.; Boué, F. *Computational and theoretical polymer science* **2000**, 10, 207–217

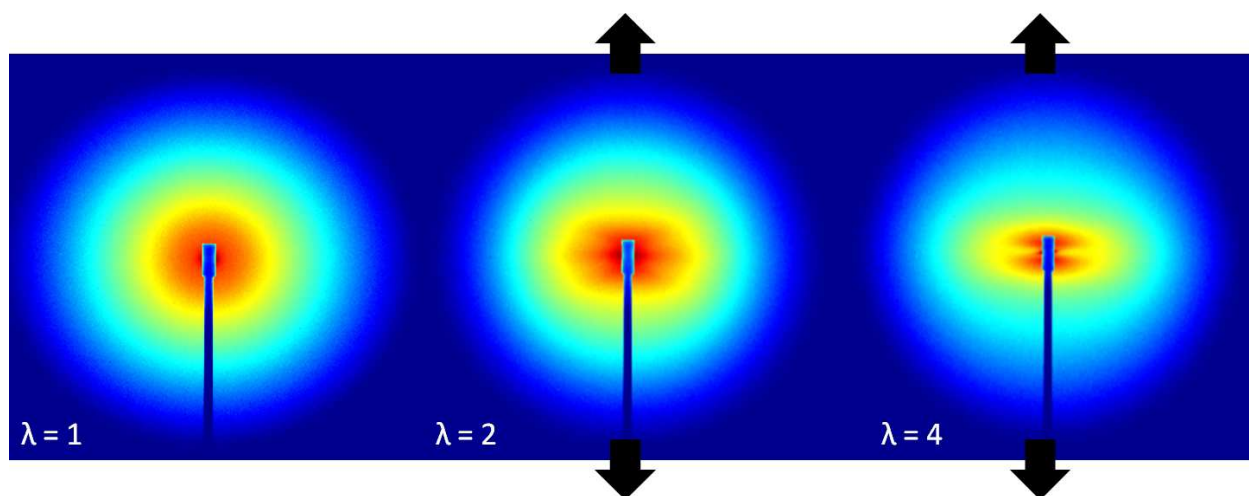


Figure 5.3 – Figures de diffusion 2D obtenues en DXPA pour des nanocomposites **Nissan/PS 5%v/v**. De gauche à droite le taux d'élongation augmente $\lambda = 1$, $\lambda = 2$, $\lambda = 4$. Les flèches noires représentent le sens de l'étirement. Ces figures correspondent à une configuration donnée (10m et 10keV). La gamme de vecteur de diffusion q est $0.0021\text{\AA}^{-1} < q < 0.034\text{\AA}^{-1}$ dans la direction parallèle et $0.0008\text{\AA}^{-1} < q < 0.03\text{\AA}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire (*ID02-ESRF*).

l'amplitude des fluctuations de concentrations (écranage), et donc abaisse l'intensité perpendiculaire, d'où le creux en direction horizontale et l'aspect double ellipse. Au contraire, l'éloignement correspond à une *dilution* à concentration constante qui peut accroître l'intensité quand les systèmes sont initialement suffisamment concentrés (désécranage par analogie avec le cas des gels étirés⁹⁴).

Les données sont ensuite regroupées dans les deux directions de l'étirement (\parallel et \perp) et les spectres 1D obtenus sont présentés sur la figure 5.4. L'intensité diffusée, $I(q) = f(q)$, ainsi que la courbe $I(q) \cdot q^3 = f(q)$ sont représentées sur cette figure pour différents taux d'élongation : $\lambda = 1$ (en rouge), $\lambda = 2$ (en bleu) et $\lambda = 4$ (en vert) dans le sens parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite) à l'étirement. Les courbes en Iq^3 permettent de magnifier par un maximum l'épaulement en représentation $\log(I) = f(\log(q))$ et de déterminer l'abscisse du maximum et son évolution avec le taux d'élongation λ (doubles flèches noires).

Aux grandes valeurs de q , l'ensemble des courbes se superposent, quelque soit le taux d'élongation et la direction de l'étirement, au spectre non étiré (en rouge). Localement (à l'échelle de la particule primaire indéformable), l'étirement n'induit donc pas d'anisotropie dans l'échantillon.

Aux q intermédiaires, la position de l'épaulement caractéristique du **contact entre particules primaires** au sein des agrégats (visible en représentation $I(q) \cdot q^3 = f(q)$ à $q = 0.04\text{\AA}^{-1}$

[94] Mendes, E. ; Lindner, P. ; Buzier, M. ; Boué, F. ; Bastide, J. *Physical Review Letters* **1991**, 66, 1595–1598

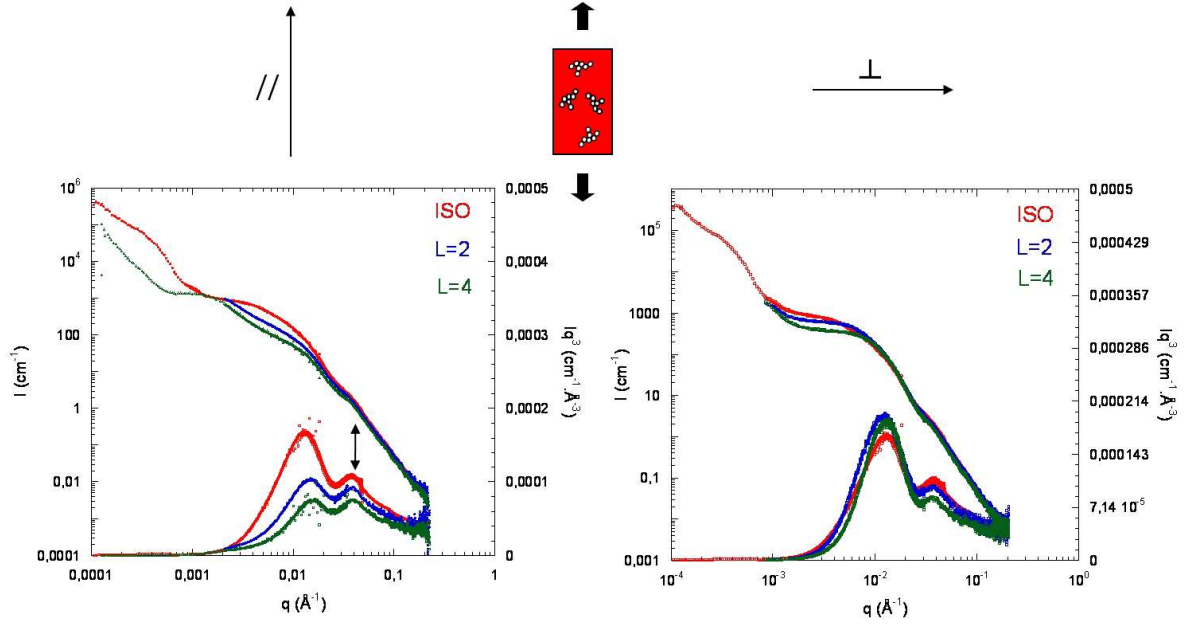


Figure 5.4 – Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (à gauche) et perpendiculaire à l'étirement (à droite) pour le nanocomposite **Nissan/PS 5%v/v**. L'intensité diffusée $I(q) = f(q)$ ainsi que $I(q) \cdot q^3 = f(q)$ sont représentés sur cette figure pour différents taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 4$ (*ID02-ESRF*).

et indiqué par la double flèche) **n'évolue pas avec la déformation**. Le contact entre particules primaires est conservé lors de l'étirement dans les deux directions ; la connectivité des amas est conservée donc nous pouvons dire approximativement que les **agrégats conservent leur cohésion** de manière majoritaire au cours de la déformation.

Aux plus petites valeurs de q , l'anisotropie est très forte entre les deux directions de l'étirement. En normalisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des billes primaires dans les deux direction parallèle nous obtenons des facteurs de structure $S(q)$ représentés sur la figure 5.5.

Dans le sens parallèle ($//$) à l'étirement, la pente, à q intermédiaire, se décale vers les plus petites valeurs de q lorsque l'on augmente le taux d'élongation et un pic apparaît et se déplace également aux plus petites valeurs de q , preuve d'un **éloignement des agrégats les uns par rapport aux autres** dans cette direction. Le changement de pente peut s'expliquer par un allongement des agrégats dans le sens de l'étirement ou par alignement par rotation dans la direction de l'étirement (dans ce cas, les agrégats ne se déforment pas). Dans le sens perpendiculaire (\perp), le pic se déplace à plus grande valeur de q et est de plus en plus marqué lorsque λ augmente. La distance caractéristique diminue donc **les agrégats se rapprochent** dans cette direction.

La figure 5.6 présente les clichés MET des nanocomposites Nissan/PS à 5%v/v à différents

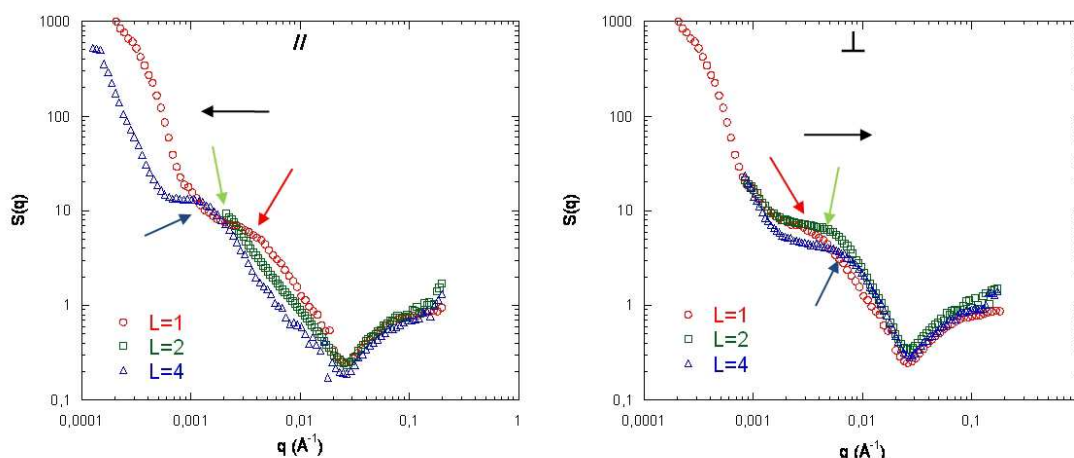


Figure 5.5 – Facteurs de structure dans la direction parallèle (à gauche) et dans la direction perpendiculaire (à droite) pour le nanocomposite **Nissan/PS** 5%v/v pour trois taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 4$. La flèche noire indique le sens de déplacement du pic et les flèches de couleur indique la position du pic.

taux d'élongation.

A $\lambda = 2$, l'effet de la déformation n'est pas très visible, les agrégats ne sont pas déformés et ne semblent pas s'orienter pas dans la direction de l'étirement. Par contre, cette orientation est parfaitement visible pour un fort taux d'élongation ($\lambda = 6$) où l'on observe un alignement des agrégats parallèle à l'étirement (toujours sans déformation individuelle).

En résumé, nous pouvons schématiser la réorganisation des charges, aux faibles fractions volumiques, de la manière suivante (voir figure 5.7). A l'état non étiré les particules primaires s'assemblent en petits agrégats non connectés entre eux et sont séparés d'une distance moyenne d . Lorsqu'une déformation macroscopique est appliquée, une réorganisation des charges s'opère au sein de l'échantillon :

(i) Pour ce qui est de l'agrégat individuel l'élongation ne casse pas et ne déforme pas les agrégats, mais les oriente dans le sens de l'étirement. Au début de la déformation ils subissent une rotation progressive jusqu'à s'orienter complètement le long de l'étirement.

(ii) Pour ce qui est de la distance entre centres de masse d , en direction parallèle, les agrégats s'éloignent les uns des autres (le pic se déplace aux petites valeurs de q), la distance représentée par la flèche rouge augmente. La diminution de pente vient de l'orientation des agrégats dans cette direction. En direction perpendiculaire, au contraire, les agrégats se rapprochent, la distance représentée par la flèche verte diminue (le pic se déplace à grand q). En augmentant le taux d'élongation la distance inter-agrégats augmentent encore dans la direction parallèle et diminue dans la direction perpendiculaire.

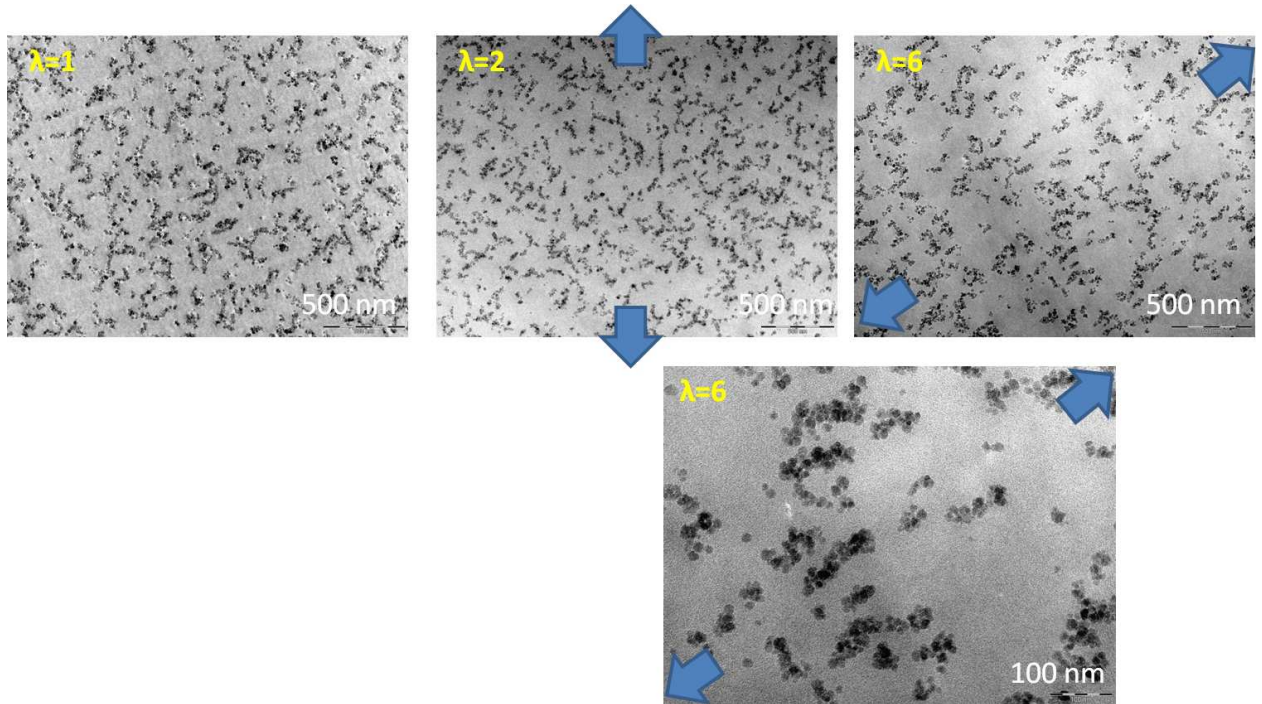


Figure 5.6 – Clichés MET de nanocomposites Nissan/PS 5%v/v à différents taux d'élongation : de gauche à droite : $\lambda = 1$, $\lambda = 2$, $\lambda = 6$. Le cliché en bas est un agrandissement du $\lambda = 6$.

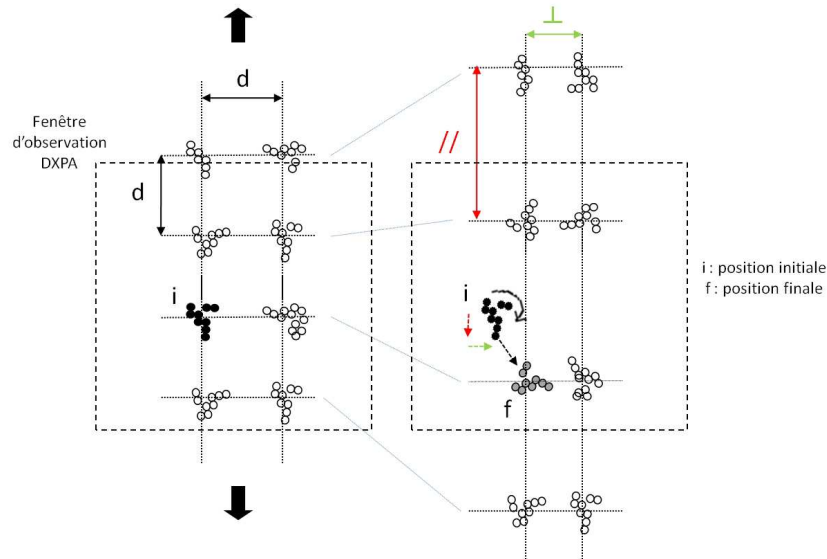


Figure 5.7 – Schéma de la réorganisation des agrégats au cours de la déformation pour de faibles fractions volumiques en charges. A l'état non étiré les agrégats sont dispersés de manière homogène dans la matrice avec une distance caractéristique d . Lorsqu'une déformation est appliquée, les agrégats s'orientent et s'éloignent les uns par rapport aux autres dans la direction parallèle et se rapprochent dans la direction perpendiculaire. Cette rotation de l'ensemble des agrégats fait que l'effet de la déformation est peu visible sur les clichés TEM ($\lambda = 2$ par exemple). Les doubles flèches schématisent les distances entre agrégats déterminées grâce à la position du pic dans la direction $//$ et \perp . L'agrégat noir permet de suivre l'évolution de la déformation et ses différents effets.

Enfin, la conservation de l'affinité dans le déplacement des agrégats pourrait être déterminée précisément par l'évolution de la position du pic avec le taux d'élongation. Elle est délicate à suivre, car malheureusement il nous manque des points intermédiaires. Néanmoins, la figure 5.11 présente les quelques données disponibles de l'évolution de la position des pics (les barres d'erreur sont importantes car la détermination précise de la position est délicate). Nous avons vu au début du chapitre que si la déformation est affine le pic q^* varie $1/\lambda$ dans la direction parallèle et en $\sqrt{\lambda}$ dans la direction perpendiculaire. Nous voyons que, dans la matrice PS (triangles rouges), l'évolution de la position des pics dans les deux directions ne suit pas la déformation affine (en $//$, le pic varie en $\lambda^{-0.6}$ et en \perp en λ).

Rappelons qu'une analyse complète impliquerait la description des distances intermédiaires. Grossièrement, nous pouvons considérer que, dans un secteur proche de la direction $//$, le comportement est du même type (avec des déformations diminuant en s'éloignant du $//$).

5.4.2.2 Influence de la nature de la matrice

Le PMMA, au lieu du PS, a aussi été utilisé comme matrice. La figure 5.8 présente les spectres 1D obtenus par DXPA sur des nanocomposites Nissan/PMMA chargés à 5%v/v à différents taux d'élongation : $\lambda = 1$ (en rouge), $\lambda = 1.5$ (en vert), $\lambda = 2$ (en bleu), $\lambda = 3$ (en violet).

De même que pour le système Nissan/PS, en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des particules primaires (dans la direction parallèle et perpendiculaire), nous obtenons des facteurs de structure (figure 5.8 à droite) qui rendent compte des interactions et des distances entre agrégats dans chaque direction.

Aux grandes et moyennes valeurs de q , l'ensemble des courbes se superposent, quelque soit le taux d'élongation et la direction. L'étirement ne modifie pas localement les agrégats, le contact des particules primaires est conservé.

Aux petites valeurs de q , un comportement identique au système Nissan/PS est observé. Dans la direction parallèle, le pic se déplace aux plus petites valeurs de q lorsque le taux d'élongation augmente : la taille caractéristique du système dans cette direction augmente. Dans la direction perpendiculaire, le pic se déplace aux plus grandes valeurs de q et est plus marqué à $\lambda = 3$, la distance caractéristique diminue.

La figure 5.9 présente une image MET du nanocomposite Nissan/PMMA 5%v/v étiré à $\lambda = 3$ (à droite). L'orientation des agrégats dans la direction de l'étirement est visible de même que leur rapprochement dans la direction perpendiculaire (voir agrandissement en bas de la figure 5.9).

Au chapitre 2 nous avons comparé la structuration des charges suivant la nature de la

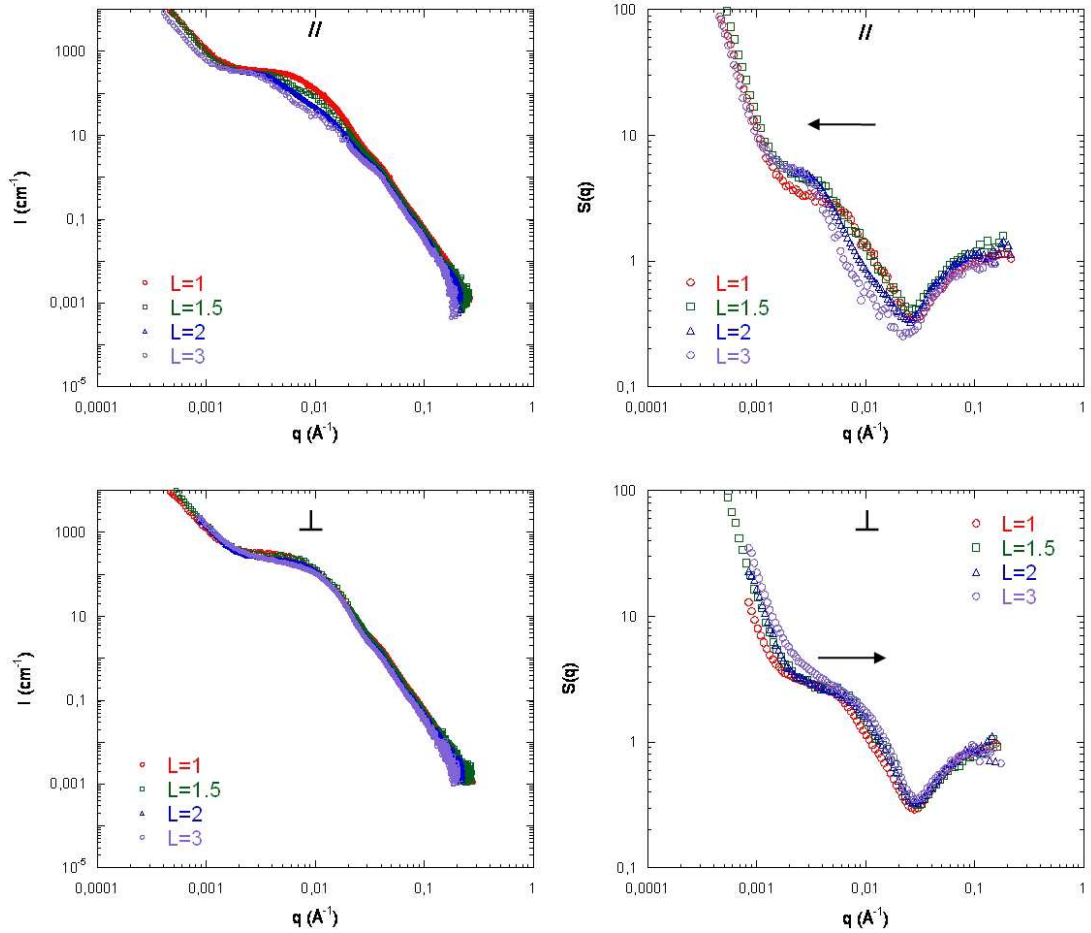


Figure 5.8 – À gauche, spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (en haut) et perpendiculaire à l'étirement (en bas) pour le nanocomposite **Nissan/PMMA** 5%v/v à plusieurs taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$, $\lambda = 3$. À droite, facteurs de structure $S(q)$ dans la direction parallèle (en haut) et dans la direction perpendiculaire (en bas). La flèche noire indique le sens de déplacement du pic ($ID02-ESRF$).

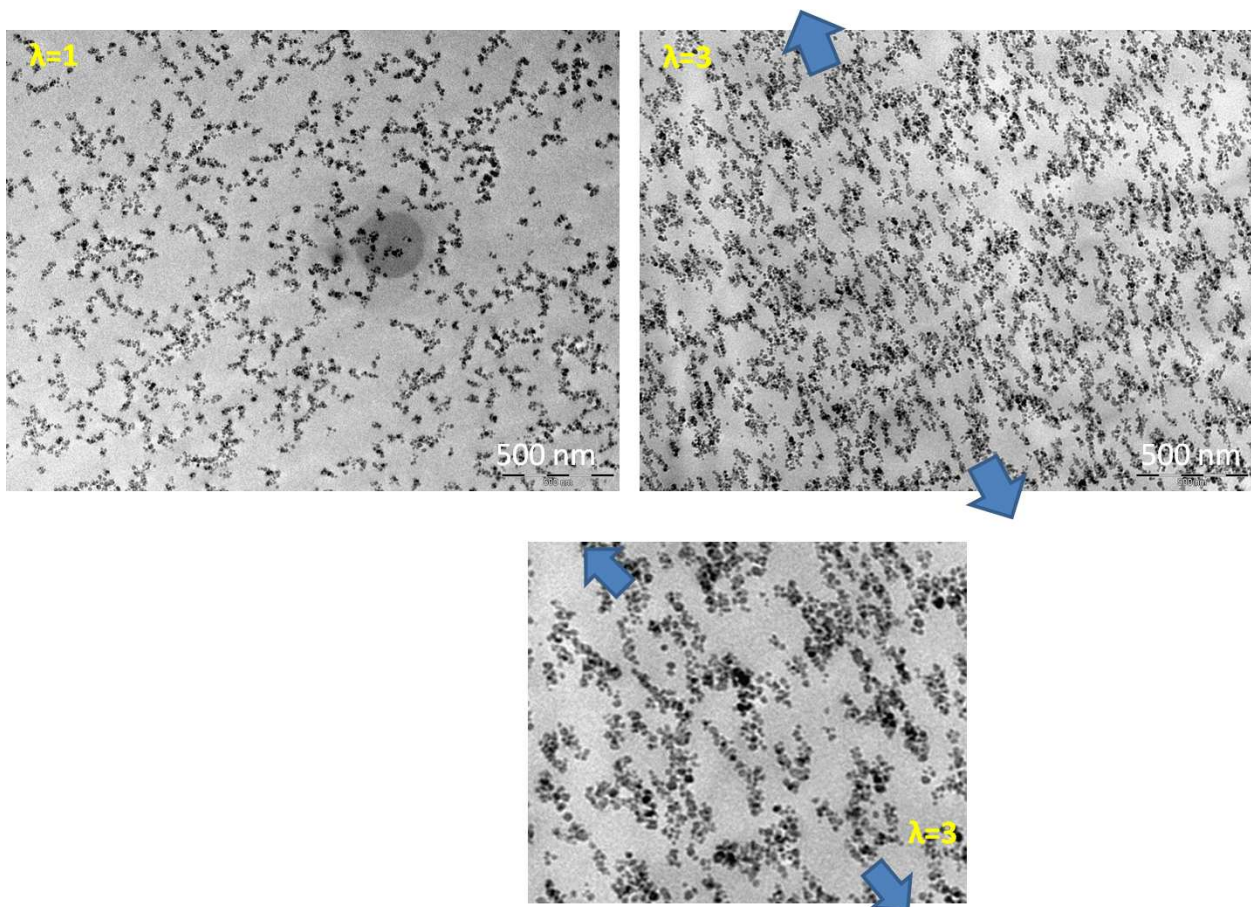


Figure 5.9 – Clichés MET du nanocomposite **Nissan/PMMA 5%v/v** non étiré (à gauche) et étiré à $\lambda = 3$ (à droite). Les flèches bleues indiquent le sens de l'étirement. En bas, agrandissement du cliché étiré.

matrice en régime dilué (faibles fractions volumiques). Les particules de silices sont mieux dispersées dans la matrice PMMA et forment des agrégats petits ($N_{agg} = 3.5$) et moins denses ($D_f = 1.7$). La figure 5.10 compare maintenant ces deux systèmes au cours d'une déformation à $\lambda = 2$ en montrant l'évolution des facteurs de structure suivant la direction de l'étirement pour les deux matrices (PS en rouge et PMMA en vert). Une fois prise en compte la différence de hauteur du plateau due à la masse des agrégats (inférieure dans la matrice PMMA, voir au chapitre 2), l'évolution est extrêmement voisine pour les deux matrices.

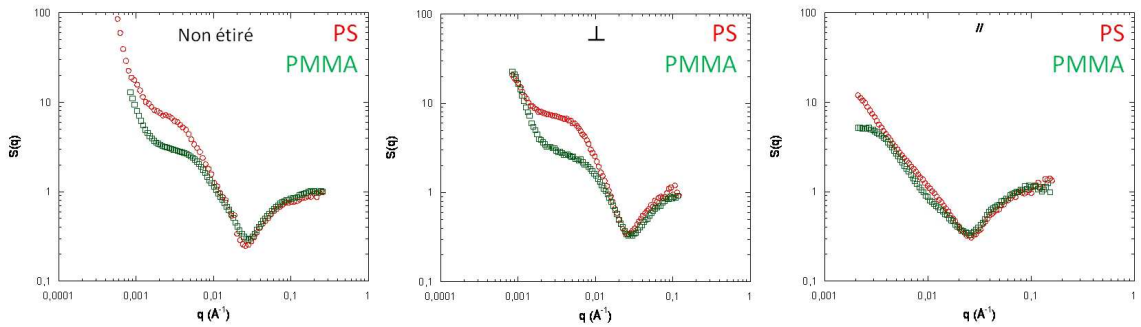


Figure 5.10 – Effet de la nature de la matrice : comparaison des facteurs de structure des nanocomposites Nissan/PS et Nissan/PMMA chargés à 5%v/v à l'état non étiré (à gauche) et à l'état étiré à $\lambda = 2$ dans la direction perpendiculaire (au centre) et parallèle (à droite) à l'étirement.

La figure 5.11 compare l'évolution de la position du pic observé sur les facteurs de structure en fonction de $1/\lambda$ dans la direction parallèle et $\sqrt{\lambda}$ dans la direction perpendiculaire. Les valeurs de q^* sont toujours plus faibles pour le système PS parce que les agrégats sont plus gros et donc plus éloignés les uns des autres dans la matrice PS.

Mis à part ce facteur, la variation de la position du pic semble très similaire en $//$ (à gauche) comme en \perp (à droite) : dans les deux cas, un écart à l'affinité est observé. **Le changement de matrice (de PS à PMMA) n'influence pas ici l'évolution de la structure sous déformation.** Par contre, les différences entre les deux matrices observées (comme le décalage entre les q^*), qui proviennent probablement d'interactions de surface à l'état non étiré, sont déformées mais maintenues (le décalage est toujours présent à un allongement donné entre deux spectres étirés de PS et de PMMA).

5.4.2.3 Influence de la taille des charges

Deux tailles différentes de silice Ludox, LS (7.4 nm) et TM-40 (13.8 nm) sont comparées ici. Les figures 5.12 et 5.13 présentent, respectivement, les spectres DXPA pour des nanocomposites LS/PMMA 5%v/v et TM-40/PMMA 5%v/v pour différents taux d'élongation : $\lambda = 1$ (en rouge), $\lambda = 1.5$ (en vert), $\lambda = 2$ (en bleu), $\lambda = 3$ (en violet) avec, à gauche,

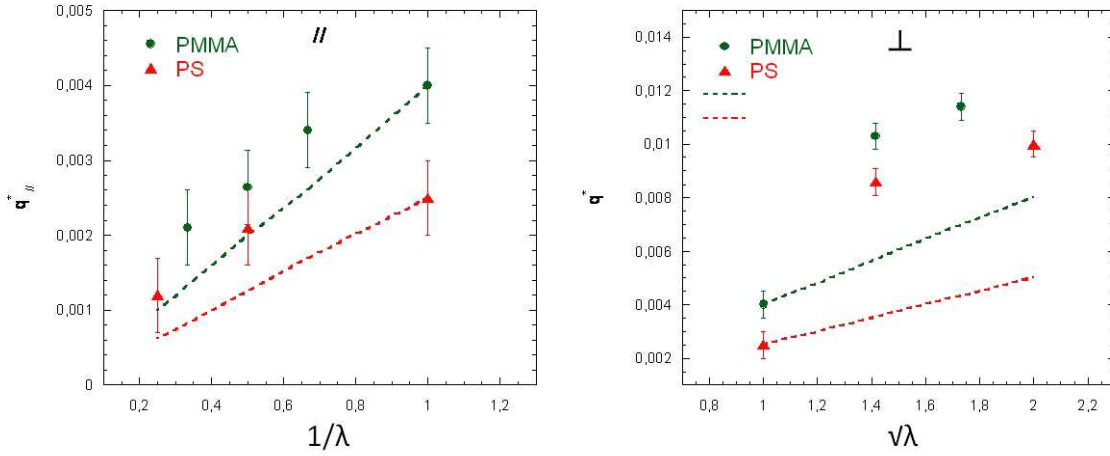


Figure 5.11 – Evolution de la position du pic déterminée à partir des facteurs de structure en fonction de $1/\lambda$ dans la direction parallèle (à gauche) et de $\sqrt{\lambda}$ la direction perpendiculaire (à droite) pour les nanocomposites Nissan/PS et Nissan/PMMA chargés à 5%v/v. Les traits pointillés présentent l'évolution dans le cas d'une déformation affine.

l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q et, à droite, les facteurs de structure obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des billes primaires modélisé au chapitre 2. A l'état isotrope, dans la matrice PMMA, les grosses particules TM-40 ($R=138\text{\AA}$) s'assemblent en agrégats petits ($N_{agg} = 5$) et allongés ($D_f = 1.1$). Les LS, quant à elles, forment des agrégats avec le même nombre d'agrégation mais plus ramifiés ($D_f = 1.6$) (voir chapitre 2). A l'état étiré, les facteurs de structure présentent un puits de corrélation aux valeurs de q intermédiaires qui rend compte des interactions entre les particules primaires dans l'agrégat. Ce puits vient du fait que notre modélisation ne reproduit pas cette interaction et surestime l'intensité dans cette gamme de q créant ainsi ce trou dans le facteur de structure.

Pour les **LS/PMMA** les courbes présentent, pour $\lambda=1.5$ et $\lambda=2$, le comportement déjà décrit précédemment. Dans la direction parallèle, les objets s'éloignent les uns des autres et, dans la direction perpendiculaire, ils se rapprochent. Sur les facteurs de structure la position du puits reste invariante avec la déformation et ce quelle que soit la direction. A noter qu'à $\lambda = 3$ un épaulement apparaît nettement en direction parallèle à $q=0.0026\text{\AA}^{-1}$ qui n'était pas visible aux taux d'élongation plus faibles.

Pour les **TM-40/PMMA**, le comportement est **différent**. En direction perpendiculaire (figure 5.13 en bas), l'ensemble des courbes se superposent. Au niveau du facteur de structure la position du puits se déplace légèrement à grand q . Ce déplacement provient d'un changement de pente aux q intermédiaires du à une déformation des agrégats. Cet effet est

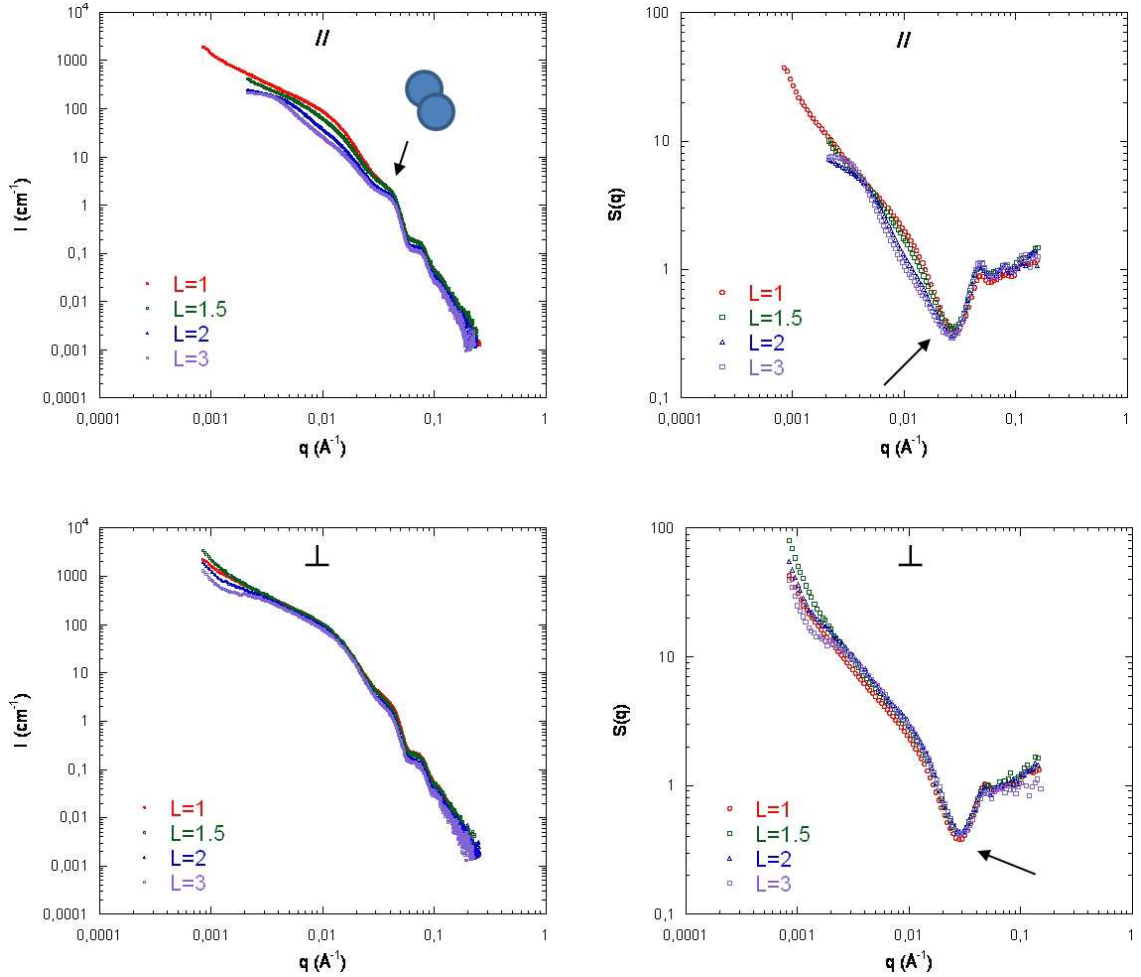


Figure 5.12 – A gauche, spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (en haut) et perpendiculaire à l'étirement (en bas) pour le nanocomposite **LS/PMMA** 5%v/v à plusieurs taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$, $\lambda = 3$. A droite, facteurs de structure dans la direction parallèle (en haut) et dans la direction perpendiculaire (en bas). La flèche noire indique la valeur de q du contact des billes primaires dans l'agrégat et la position du puit décrit dans le texte (*ID02-ESRF*).

beaucoup plus marqué dans la direction parallèle : le **puits se déplace clairement aux plus petites valeurs de q** . Dans le même temps, le pic du contact entre billes primaires n'évolue pas avec la déformation (indiqué par la flèche noire). Comme précédemment, les agrégats ne se cassent pas. Aux plus petites valeurs de q , le décalage des courbes signale le déplacement des agrégats (le signal des craquelures n'est pas visible dans le domaine de q utilisé ici).

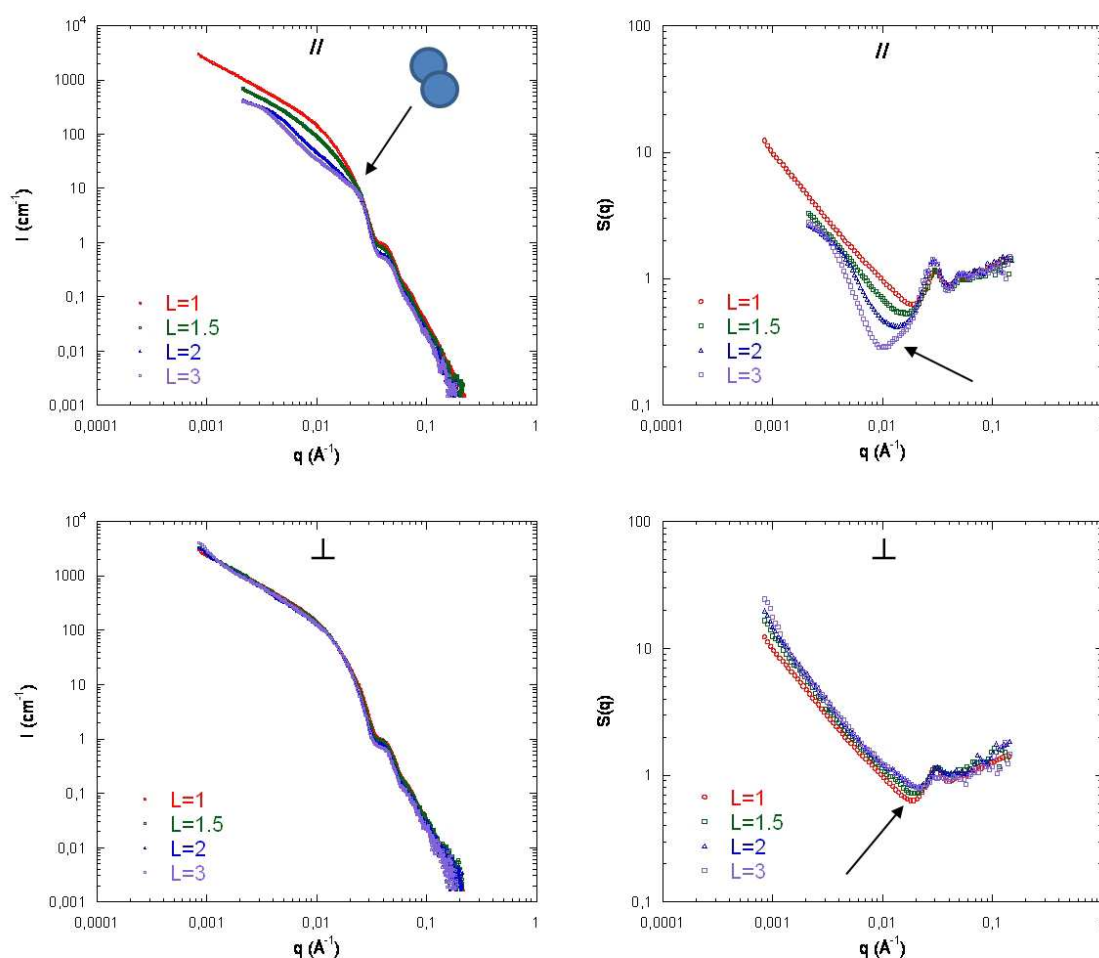


Figure 5.13 – A gauche, spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (en haut) et perpendiculaire à l'étirement (en bas) pour le nanocomposite **TM-40/PMMA** 5%v/v à plusieurs taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$, $\lambda = 3$. A droite, facteurs de structure dans la direction parallèle (en haut) et dans la direction perpendiculaire (en bas). La flèche noire indique la valeur de q du contact des billes primaires dans l'agrégat et la position du puit décrit dans le texte (*ID02-ESRF*).

L'effet nouveau est donc la déformation possible des agrégats lorsqu'ils sont constitués de plus grosses particules. Ceci peut être relié au fait qu'au chapitre 2, nous

avons observé que l'interaction charge/charge semblait moins forte lorsque les particules primaires étaient plus grosses.

5.4.3 Fortes fractions volumiques

Nous allons d'abord nous focaliser sur le cas des nanocomposites Nissan/PS chargés à 15%v/v en silice. La figure 5.14 présente les figures de diffusion 2D (obtenues en DXPA) pour un nanocomposite Nissan/PS chargé à 15%v/v en silice. A $\lambda = 1$, la figure présente un anneau caractéristique d'un échantillon isotrope ayant un ordre structural. Cet anneau donne un pic après regroupement des données qui représente la distance caractéristique du système (dans notre cas il s'agit de la taille de la maille du réseau). A $\lambda = 2, 4$ et 6, les figures sont clairement anisotropes : nous observons le passage d'une forme circulaire à une forme papillon particulièrement prononcée lorsque λ augmente.

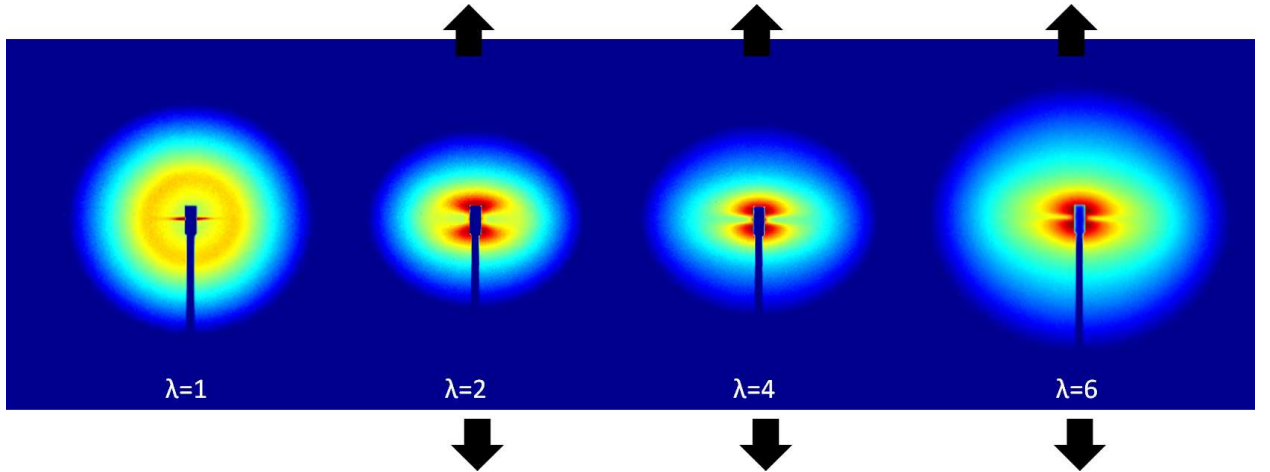


Figure 5.14 – Figures de diffusion 2D obtenues en DXPA pour des nanocomposites **Nissan/PS** 15%v/v. De gauche à droite le taux d'élongation augmente : $\lambda = 1$, $\lambda = 2$, $\lambda = 4$, $\lambda = 6$. Les flèches noires représentent le sens de l'étirement. Ces figures correspondent à une configuration donnée (10m et 10keV). La gamme de vecteur de diffusion q est $0.0021\text{\AA}^{-1} < q < 0.034\text{\AA}^{-1}$ dans la direction parallèle et $0.0008\text{\AA}^{-1} < q < 0.03\text{\AA}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire (*ID02-ESRF*).

Rappelons que la forme papillon, qui correspond à une augmentation du signal dans la direction parallèle sans que les valeurs d'intensité correspondantes existent dans la direction perpendiculaire, apparaît souvent lorsque les corrélations inter-particules dominent, ce qui est le cas ici avec une spécificité importante : le réseau de charges est connecté à l'échelle du pic. Comment va-t-il être réorganisé par la déformation ?

Après regroupement des données dans les deux sens de l'étirement, nous obtenons les spectres 1D présentés en figure 5.15 à gauche. En divisant l'intensité par le facteur de forme des billes primaires nous obtenons les facteurs de structure $S(q)$ dans les deux directions (figure 5.15 à droite).

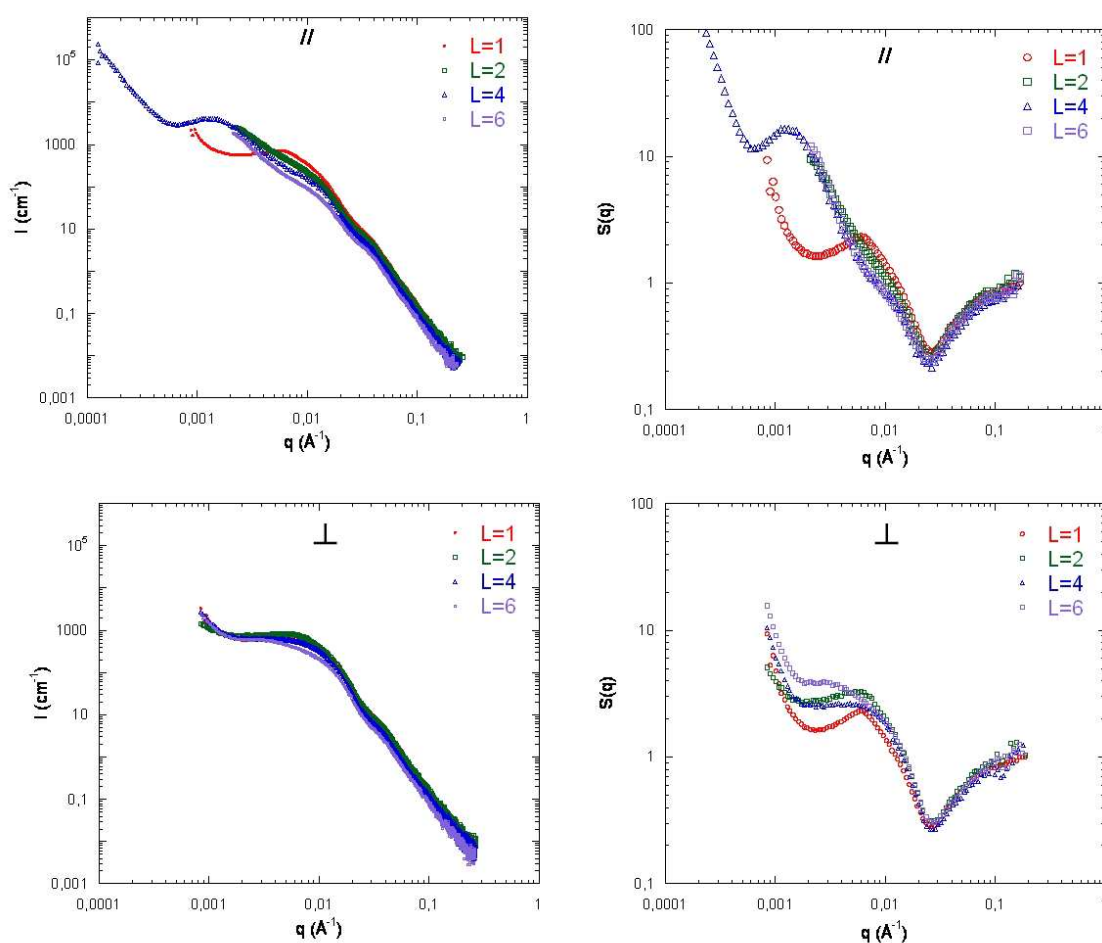


Figure 5.15 – Spectres 1D obtenus par regroupement des données dans le sens parallèle à l'étirement (en haut) et perpendiculaire à l'étirement (en bas) pour un nanocomposite **Nissan/PS** 15%v/v. L'intensité diffusée $I(q) = f(q)$ est représentée à gauche pour différents taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 2$, $\lambda = 4$ et $\lambda = 6$. A droite sont représentés les facteurs de structure obtenus en divisant l'intensité diffusée par le facteur de forme des billes primaires modélisé au chapitre 2 (*ID02-ESRF*).

L'effet de la déformation est assez frappant sur les figures représentant les $S(q)$. En parallèle, l'évolution est très forte : le pic se déplace aux plus petites valeurs de q avec une forte augmentation de son maximum (visible pour $\lambda=4$). Cette augmentation peut être expliquée par un désécrantage : les distances inter-agrégats augmentant, les tailles maximales de l'agrégat individuel sont accessibles et sa masse apparente croît. En direction perpendiculaire, le comportement est également nouveau. Il y a très peu de décalage, le pic se déplace légèrement à grand q pour $\lambda = 2$ et montre un comportement erratique pour les plus grands taux d'élongation (le pic semble disparaître). Cependant, la position de l'épaule caractéristique du contact des billes primaires, à $q=0.04\text{\AA}^{-1}$, reste indépendante de la déformation. En moyenne, l'étirement ne rompt pas le réseau aux distances particules primaires/particules primaires.

5.4.3.1 Influence de la nature de la matrice

Remplaçons maintenant le PS par le PMMA en tant que matrice. La figure 5.16 présente les clichés 2D de DXPA pour un nanocomposite Nissan/PMMA à 15%v/v à différents taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 3$.

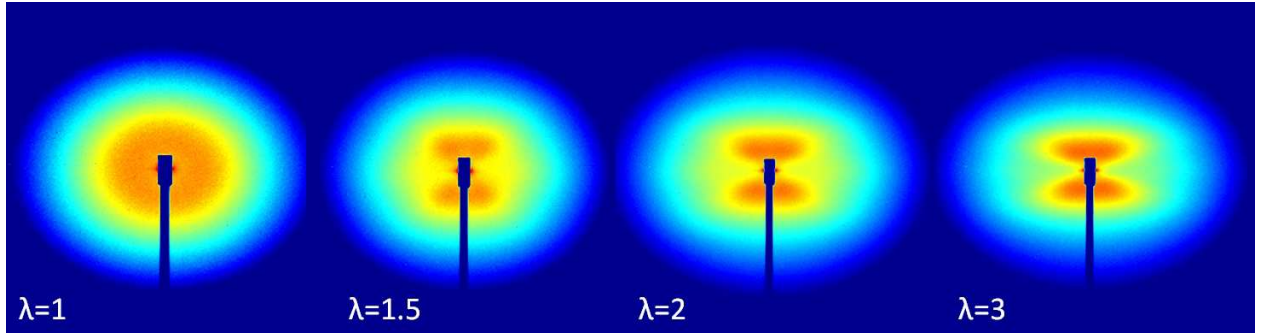


Figure 5.16 – Figures 2D obtenues par DXPA pour un nanocomposite Nissan/PMMA 15%v/v à différents taux d'élongation. De gauche à droite, $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$, $\lambda = 3$. La gamme de vecteur de diffusion q est $0.0021\text{\AA}^{-1} < q < 0.034\text{\AA}^{-1}$ dans la direction parallèle et $0.0008\text{\AA}^{-1} < q < 0.03\text{\AA}^{-1}$ dans la direction perpendiculaire (*ID02-ESRF*).

Comme pour le système Nissan/PS, la déformation induit une anisotropie importante sur les figures de diffusion et nous voyons une forme papillon, inscrite dans une ellipse aux grandes valeurs de q , caractéristique d'une orientation des charges dans le sens de l'étirement aux fortes concentrations. Les $S(q)$ sont présentés en figure 5.17. Ils montrent un comportement voisin de celui observé pour le PS.

Dans le sens parallèle à l'étirement le pic se déplace aux petites valeurs de q lorsque la déformation augmente et inversement dans le sens perpendiculaire et de manière moins erratique que dans la matrice PS. En effet, dans la direction perpendiculaire, le pic se déplace

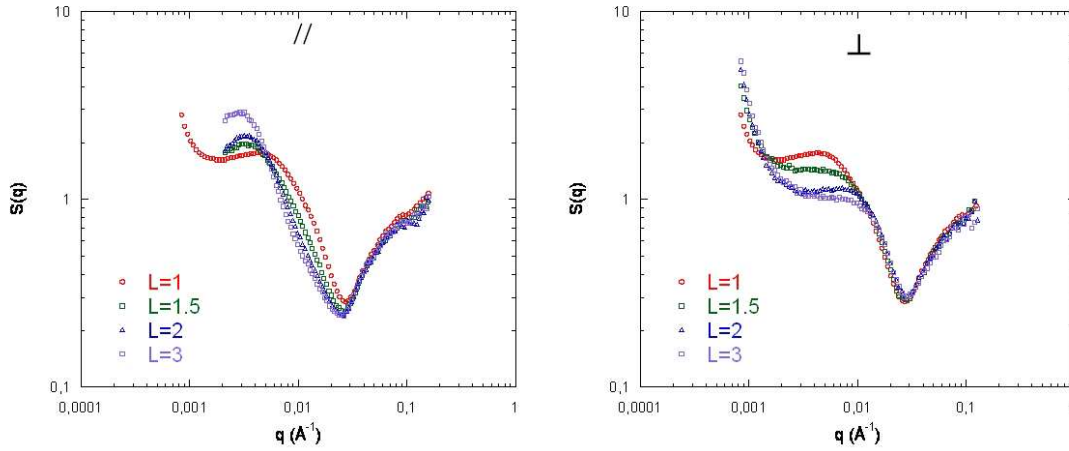


Figure 5.17 – Facteurs de structure pour un **nanocomposite Nissan/PMMA 15%v/v** dans le sens parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite) à l'étirement pour différents taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$, $\lambda = 3$.

à grand q puis semble disparaître (phénomène d'écrantage).

La figure 5.18 présente l'évolution de la position du pic en fonction du taux d'élongation dans les deux directions de l'étirement. Nous pouvons comparer la dépendance en λ de q^* pour les deux matrices en utilisant comme guide la déformation affine (le PS en vert et le PMMA en rouge).

Si la déformation est affine la position du pic évolue de la manière suivante :

Dans la direction parallèle ($//$) :

$$q_{//}^* = \frac{q_0^*}{\lambda} \quad (5.4)$$

Dans la direction perpendiculaire (\perp) :

$$q_{\perp}^* = q_0^* \cdot \sqrt{\lambda} \quad (5.5)$$

Cette évolution affine est représentée par des traits pleins sur la figure 5.18. Pour la matrice PMMA, dans la direction perpendiculaire, **la variation** suit la déformation affine mais **est plus faible dans la direction parallèle**. Pour la **matrice PS**, les **variations de q^* ne suivent pas la déformation affine** dans les deux directions.

5.4.3.2 Influence de la fraction volumique en régime concentré

L'influence de la fraction volumique a été étudiée sur les nanocomposites Nissan/PMMA. La figure 5.19 présente les clichés 2D de DXPA pour une fraction volumique en silice de 10%,

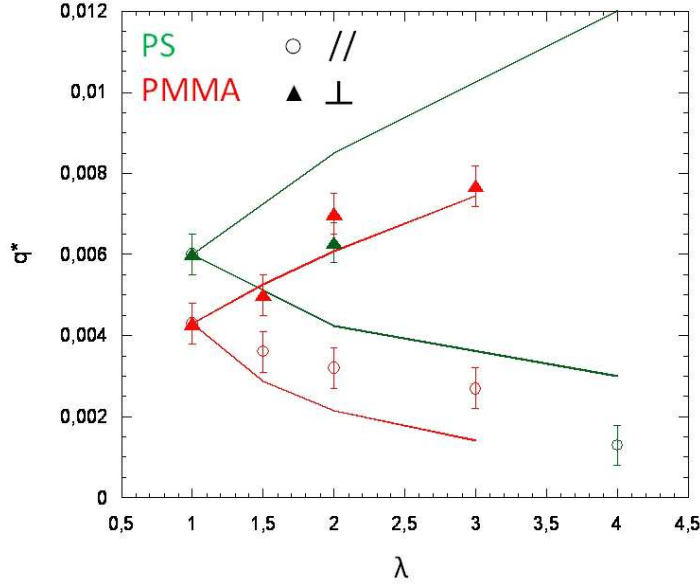


Figure 5.18 – Evolution de la position du pic en fonction du taux d'élongation dans les deux directions de l'étirement pour les nanocomposites **Nissan/PS 15%** et **Nissan/PMMA 15%v/v**. Les traits pleins correspondent à l'évolution si la déformation est affine.

15% et 20%v/v à trois taux d'élongation : $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 3$.

Au delà de l'évolution habituelle avec l'élongation, l'effet frappant est l'apparition de 4 maxima (*spots*) qui sont plus marqués lorsque l'on augmente la fraction volumique. L'angle de ces spots par rapport à la direction parallèle à l'étirement est d'environ 28° et cette valeur est invariante avec la concentration en silice. L'apparition de ces spots est lié à des processus de cisaillement du polymère qui permettent aux charges de s'éviter dans une direction particulière. **Ce phénomène est d'autant plus fort que la concentration en charge est élevée^{46,96}, ce que nous observons expérimentalement ici.**

Les facteurs de structure $S(q)$ sont présentés en figure 5.20 pour les fractions volumiques de 10% et 20% et en figure 5.17 pour le 15%v/v. Les effets de la déformation sont assez similaire. C'est essentiellement un déplacement du pic de corrélation aux plus petites valeurs de q dans la direction parallèle et aux plus grandes valeurs de q dans la direction perpendiculaire.

Nous pouvons quantifier ce déplacement en figure 5.21.

Dans la direction parallèle, l'évolution est proche de l'afine pour le 20% ($\lambda^{-0.9}$) et est beaucoup plus faible aux fractions volumiques en charges plus faibles : pour le 10% la varia-

[46] Rharbi, Y.; Cabane, B.; Vacher, A.; Joanicot, M.; Boué, F. *Europhysics letters* **1999**, 46, 472–478

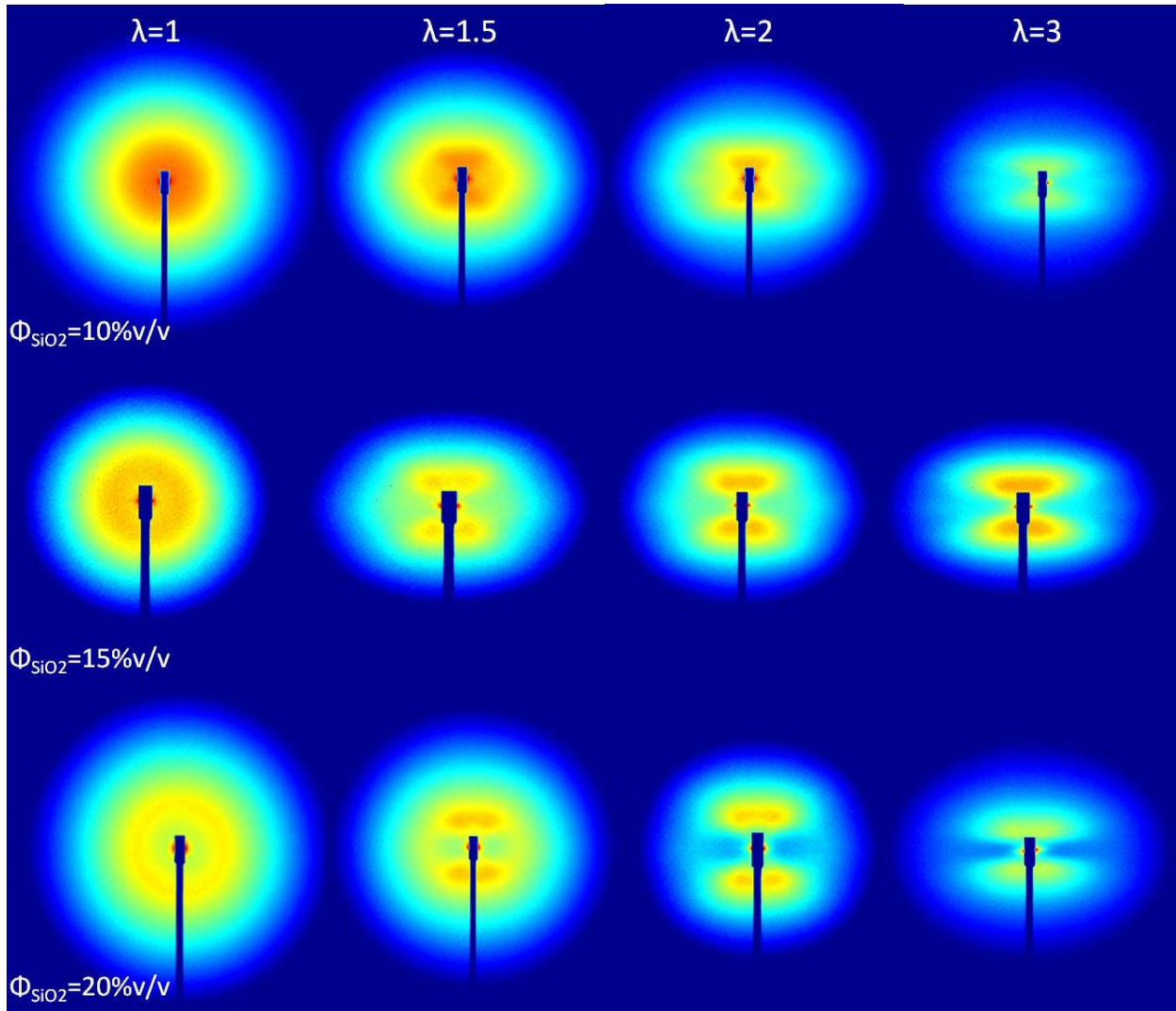


Figure 5.19 – Figures de diffusion 2D pour les nanocomposites **Nissan/PMMA** à 10%, 15% et 20%v/v à plusieurs taux d'élongation. De gauche à droite, $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$, $\lambda = 3$.

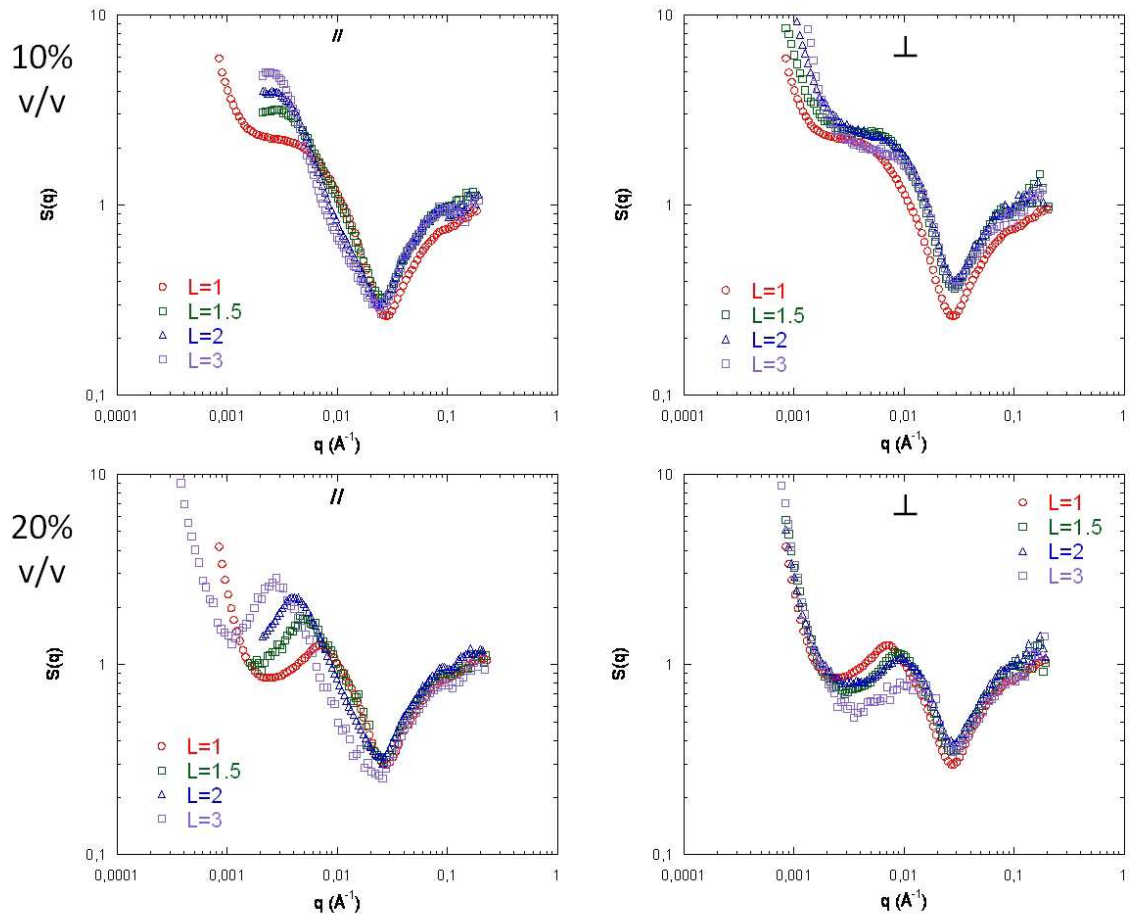


Figure 5.20 – Facteurs de structure pour les nanocomposites **Nissan/PMMA** 10% (en haut) et 20% (en bas) dans la direction $//$ (à gauche) et dans la direction \perp (à droite) à différents taux d'élongation : $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 3$ (*ID02-ESRF*).

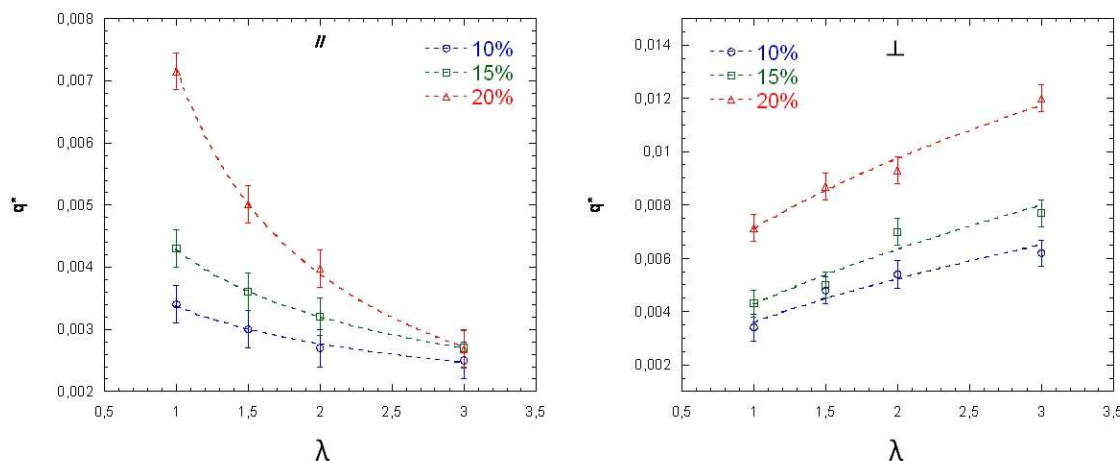


Figure 5.21 – Evolution de la position du pic q^* en fonction du taux d'élongation λ pour trois fractions volumiques en silice dans des nanocomposites Nissan/PMMA : 10%, 15% et 20%. En //, l'évolution se fait en $\lambda^{-0.3}$ pour le 10%, $\lambda^{-0.4}$ pour le 15% et $\lambda^{-0.9}$ pour le 20%. En \perp , la déformation est affine en $\lambda^{0.5}$ pour les trois fractions volumiques.

tion se fait en $\lambda^{-0.3}$, pour le 15% en $\lambda^{-0.4}$. Dans la direction perpendiculaire, l'évolution est affine ($\lambda^{0.5+/-0.05}$) pour les trois concentrations. **Plus le système est concentré, plus sa déformation est proche de l'afine.**

5.4.3.3 Influence du type de charges

La figure 5.22 présente les facteurs de structure pour le nanocomposite TM-40/PMMA chargé à 20% pour différents taux d'élongation.

La différence de comportement est frappante. Dans la direction parallèle, les courbes se déplacent vers les plus petites valeurs de q , à gauche du puits, mais les maxima, eux, se déplacent **vers les plus grandes valeurs de q** , ce qui indique une diminution de la distance caractéristique entre les agrégats. Dans la direction perpendiculaire, le pic n'est plus visible et le signal semble se déplacer légèrement vers les petites valeurs de q . **Les grosses particules s'orientent donc différemment sous déformation.**

5.4.4 Evolution de la structure après des cycles de déformation

Nous avons suivi par DXPA l'évolution de la structure des charges au cours de plusieurs cycles de déformation. Les nanocomposites Nissan/PMMA chargés à 20%v/v ont été étirés à $\lambda = 2$ puis nous les faisons revenir à l'état initial et nous recommençons l'opération deux fois. Cinq points ont été choisis dans ces cycles pour suivre l'évolution de la structure : $\lambda = 1$

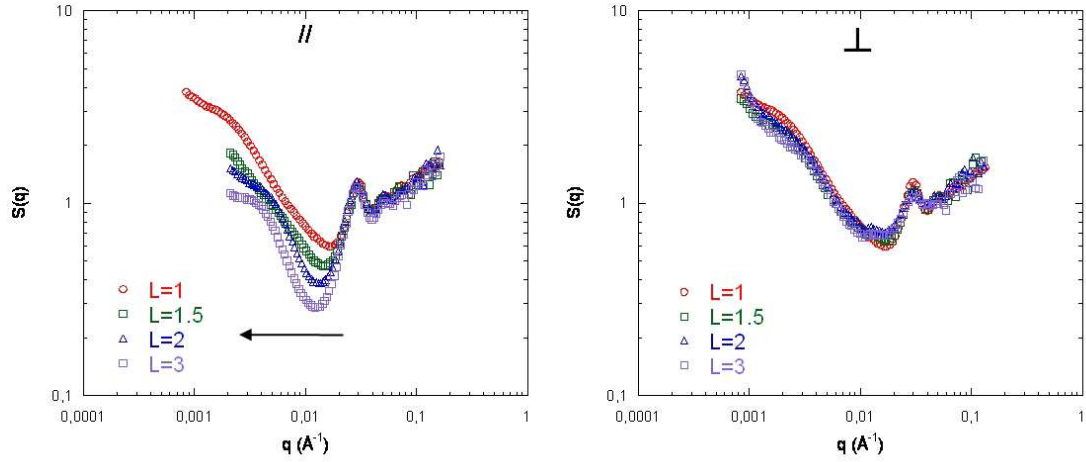


Figure 5.22 – Facteur de structure du nanocomposite **Ludox TM-40/PMMA 20%** à $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 3$, en direction parallèle (à gauche) et perpendiculaire (à droite).

(état non étiré), $\lambda = 2$, retour à contrainte nulle, $\lambda = 2$ du deuxième cycle et retour à contrainte nulle à la fin du troisième cycle. Donc cinq échantillons ont été nécessaires. Pour les préparer nous les étirons au point voulu puis nous les refroidissons rapidement pour les conserver dans l'état de déformation souhaité, ensuite nous pouvons les mesurer en DXPA.

La figure 5.23 présente les différents clichés 2D de diffusion pour un nanocomposite Nissan/PMMA chargé à 20%v/v aux différents instants des cycles de déformation. De plus, sur cette figure, est représentée la réponse mécanique qui permet de suivre l'évolution de la contrainte au cours du temps.

Au cours de la déformation la figure de diffusion, initialement isotrope, devient anisotrope avec une forme papillon avec quatre spots. Lorsque l'échantillon est ramené à l'état initial il atteint une contrainte nulle à une valeur de déformation non nulle. La figure de diffusion correspondante **reste anisotrope et quatre spots sont parfaitement visibles**. Cet effet est encore observé à la fin des trois cycles. Au chapitre 3, nous avons mis en évidence qu'un phénomène de plasticité mécanique apparaissait à la suite d'un cycle de contrainte-déformation et qu'il pouvait s'expliquer par l'existence d'une déformation résiduelle lors du retour de l'échantillon à l'état initial. **Ces mesures DXPA mettent en évidence une telle déformation résiduelle** de la structure des charges à contrainte nulle.

Les données regroupées sur une seule configuration (pour plus de clarté) sont présentés à la figure 5.24 et confirment les résultats : les courbes à $\lambda = 2$ du cycle 1 et du cycle 2 se superposent. De même, pour les courbes à contrainte nulle après 1 ou 3 cycles, elles sont clairement anisotropes.

Les mêmes mesures ont été effectuées sur le système **LS/PMMA 20%v/v**. La

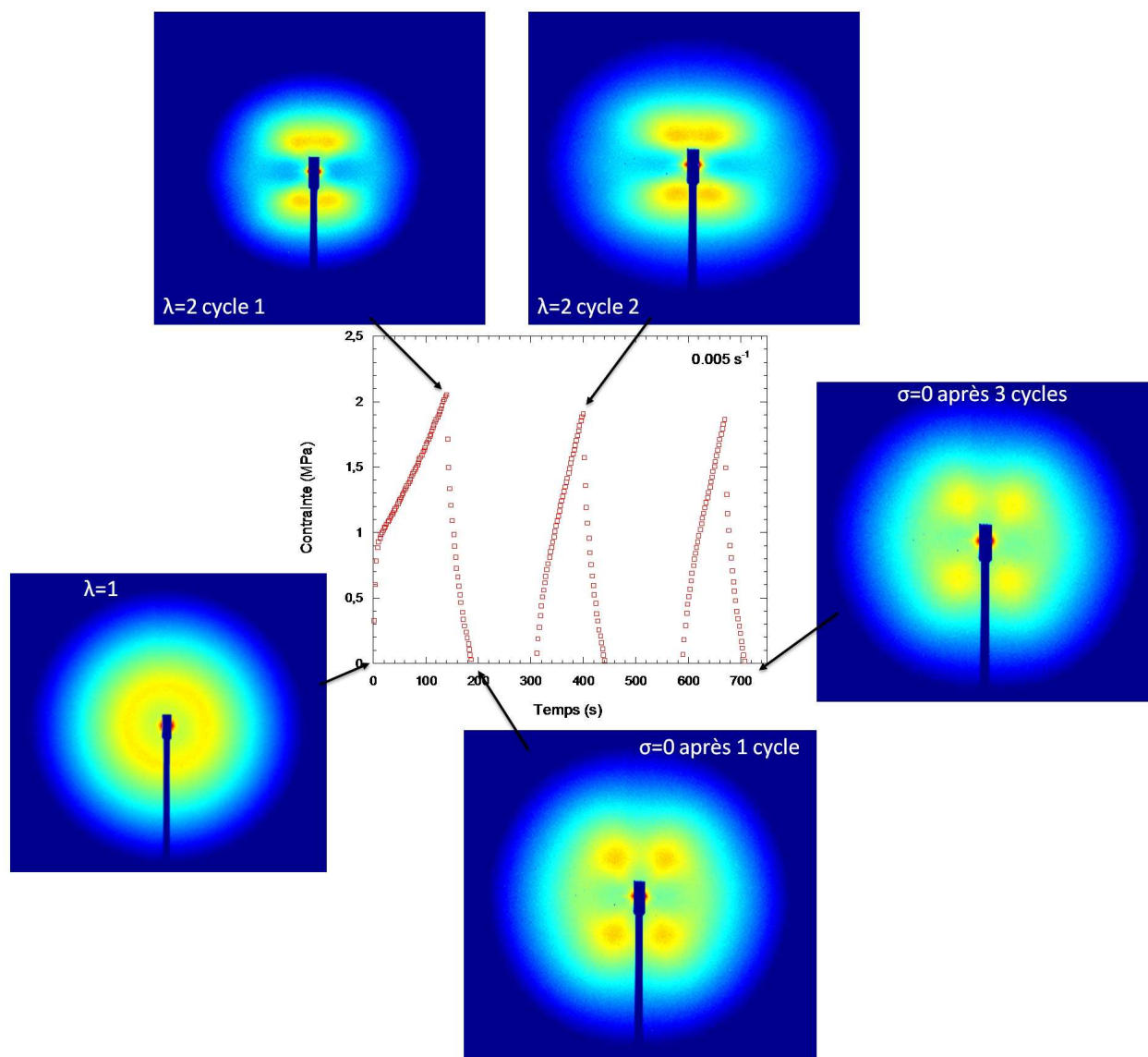


Figure 5.23 – Figures de diffusion 2D au cours de cycles de déformation du nanocomposite **Nissan/PMMA** 20%. Les mesures DXPA ont été effectuées à cinq instants : $\lambda = 1$ (état non étiré), $\lambda = 2$, retour à contrainte nulle, $\lambda = 2$ du deuxième cycle et retour à contrainte nulle à la fin du troisième cycle. La déformation est appliquée verticalement avec un gradient de vitesse de 0.005 s^{-1} à $T_g + 20^\circ\text{C}$ (*ID02-ESRF*).

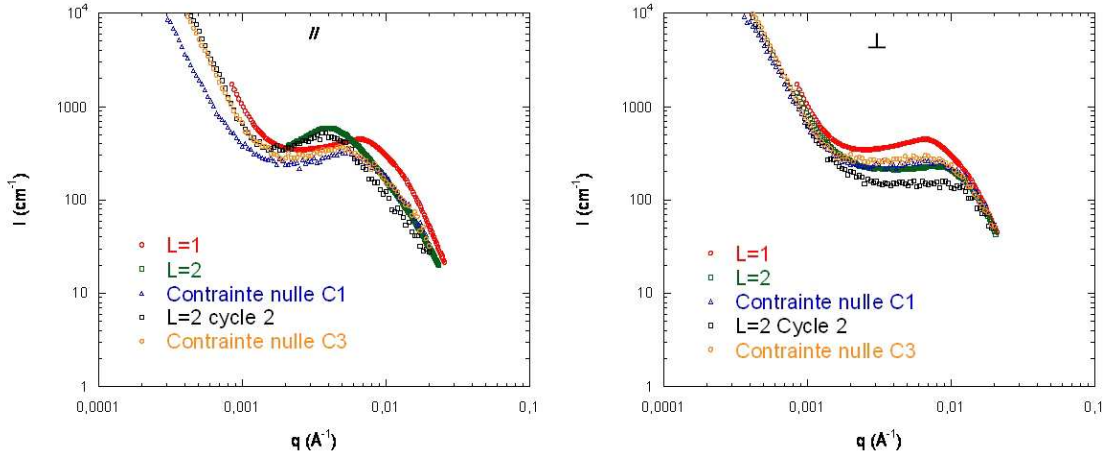


Figure 5.24 – Spectres DXPA à différents instants des cycles de déformation.

figure 5.25 présente les clichés 2D de diffusion à $\lambda = 1$, $\lambda = 2$ et après retour à contrainte nulle. Cette figure montre également une anisotropie résiduelle dans l'échantillon à contrainte nulle après trois cycles de déformation. A $\lambda = 2$, la figure de diffusion est en forme de papillon caractéristique d'échantillons chargés étirés présentant un ordre structural important (c'est à dire un pic de corrélation). La figure à contrainte nulle est particulière car elle est également **en forme de papillon mais inversée** (rotation de 90°). Ceci peut s'expliquer par le fait que lors de la première déformation une partie de la structure doit se réarranger et, lors du retour à contrainte nulle, subit une compression dans le sens parallèle. Des observations de ce type ont été rapportées dans les nanocomposites latex/silice¹⁴⁴.

Ces mesures DXPA ont permis de mettre en évidence une déformation résiduelle des échantillons après un ou plusieurs cycles de déformation. Ces réorganisations spatiales des charges au cours de l'étirement, et leur irréversibilité peuvent expliquer la chute du module observé après un premier cycle de déformation (voir chapitre 3 et **la discussion au chapitre 6**).

5.4.5 Conclusions sur les réorganisations spatiales des charges sous déformation

Les réorganisations structurales sous déformations sont accessibles par des mesures DXPA. Nous avons mis en évidence des **déformations non-affines** quelques soient la fraction volu-

[144] Oberdisse, J. *HDR* **2005**, 100 pages

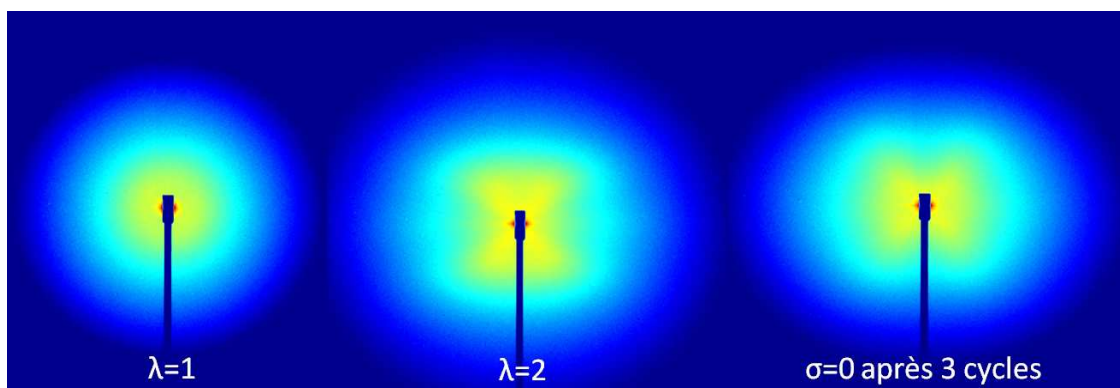


Figure 5.25 – Figures de diffusion 2D au cours de cycles de déformation du nanocomposite **LS/PMMA** 20%. De gauche à droite, $\lambda = 1$, $\lambda = 2$ et retour à contrainte nulle après 3 cycles de déformation. La déformation est appliquée verticalement (*ID02-ESRF*).

mique, le type de charges et la nature de la matrice. Aux faibles concentrations en charges, les agrégats formés de grosses particules semblent se déformer tandis que les autres s'orientent dans la direction de l'étirement. Aux fortes concentrations, **la déformation se rapproche de l'affine lorsque le taux de charges augmente**. Enfin, nous avons observé une **anisotropie résiduelle** lors d'un cycle de déformation quand l'échantillon revient à contrainte nulle. Cette déformation résiduelle est également la preuve de réorganisations non-affines lors de la déformation initiale.

5.5 Evolution de la conformation des chaînes sous déformation

Dans cette partie, nous allons décrire l'évolution de la conformation des chaînes sous déformation étudiée par la technique DNPA du Contraste Moyen Nul. Par cette technique, le signal de la silice peut être éteint et seul le facteur de forme d'une chaîne est mesuré comme expliqué au chapitre 4. A l'état isotrope, nous avons observé que la conformation des chaînes n'était pas affectée par la présence de charge mais que l'étude était délicate car un excès d'intensité apparaissait dans certains cas dont l'origine restait mal comprise. Cependant, il n'y a pas de problèmes importants pour $q > 0.01 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui est un domaine idéal pour étudier l'anisotropie des chaînes.

Maintenant, nous allons suivre l'effet de la présence de charges sur la déformation d'une chaîne.

Les systèmes étudiés sont les nanocomposites **Nissan/PS**. L'effet de la déformation a été étudié en fonction de la fraction volumique en charge Φ_{SiO_2} , de la masse molaire de la matrice et du taux d'élongation λ . Le gradient de vitesse de déformation est de 0.005 s^{-1} et

la température est fixée à $T_g + 20^\circ\text{C}$.

5.5.1 Faibles fractions volumiques

La figure 5.26 présente les spectres DNPA pour différents taux d'élongation dans les deux directions de l'étirement pour les systèmes Nissan/PS non chargés (0%) et chargés à 5%v/v pour deux masses molaires de matrice : 138 kg.mol^{-1} (à gauche) et 315 kg.mol^{-1} (à droite).

Le résultat est **extrêmement frappant** : quelque soit le taux d'élongation, **les spectres DNPA** de la référence non chargée et du nanocomposite chargé à 5%v/v **se superposent dans la direction parallèle et perpendiculaire à l'étirement**. Les chaînes se déforment de la même manière avec ou sans charges.

5.5.1.1 Aux faibles vecteurs de diffusion q

Dans le domaine de Guinier (aux petites valeurs de q , $< 0.01 \text{ \AA}^{-1}$), nous avons déterminé le rayon de giration d'une chaîne déformée en utilisant l'équation de Debye décrite au chapitre 4. Le tableau 5.1 présente les rayons de giration obtenu pour les deux masses molaires (138 et 315 kg.mol^{-1}), dans les deux directions, en fonction du taux d'élongation.

	$M_w=138 \text{ kg.mol}^{-1}$		$M_w=315 \text{ kg.mol}^{-1}$	
λ	// (\AA)	\perp (\AA)	// (\AA)	\perp (\AA)
1	102	102	154	154
2	155.9 ± 4.3	90.7 ± 0.8	242 ± 2.8	136.9 ± 3.2
4	258.2 ± 8.7	90.9 ± 1.9	444.9 ± 58.3	91.2 ± 4.3
6	-	73.4 ± 2.7	-	96.7 ± 1.5

Table 5.1 – Rayon de giration en \AA déterminés expérimentalement par la formule de Debye pour les deux masses molaires (138 et 315 kg.mol^{-1}), dans les deux directions (// et \perp), en fonction du taux d'élongation ($\lambda = 2$, $\lambda = 4$ et $\lambda = 6$).

Pour $\lambda = 6$, dans la direction parallèle, il est difficile de déterminer un rayon de giration car il n'y a pas de plateau visible aux petites valeurs de q à cause de la forte déformation appliquée à l'échantillon, le plateau sort de notre fenêtre d'observation.

A noter que la forte remontée aux petits angles correspond au signal des craquelures déformées toujours présentes dans nos systèmes. Cette remontée ne nous gêne pas pour déterminer un rayon de giration car le plateau reste visible (sauf à $\lambda = 6$).

Comme décrit plus haut, la description de la déformation d'une chaîne devrait prendre en compte le fait que la chaîne passe par plusieurs enchevêtrements d'une part, et qu'elle a peut être déjà des parties isotropes à ses extrémités d'autre part. Mais, puisqu'en présence de charges la chaîne se comporte comme dans une matrice, la description complète a déjà

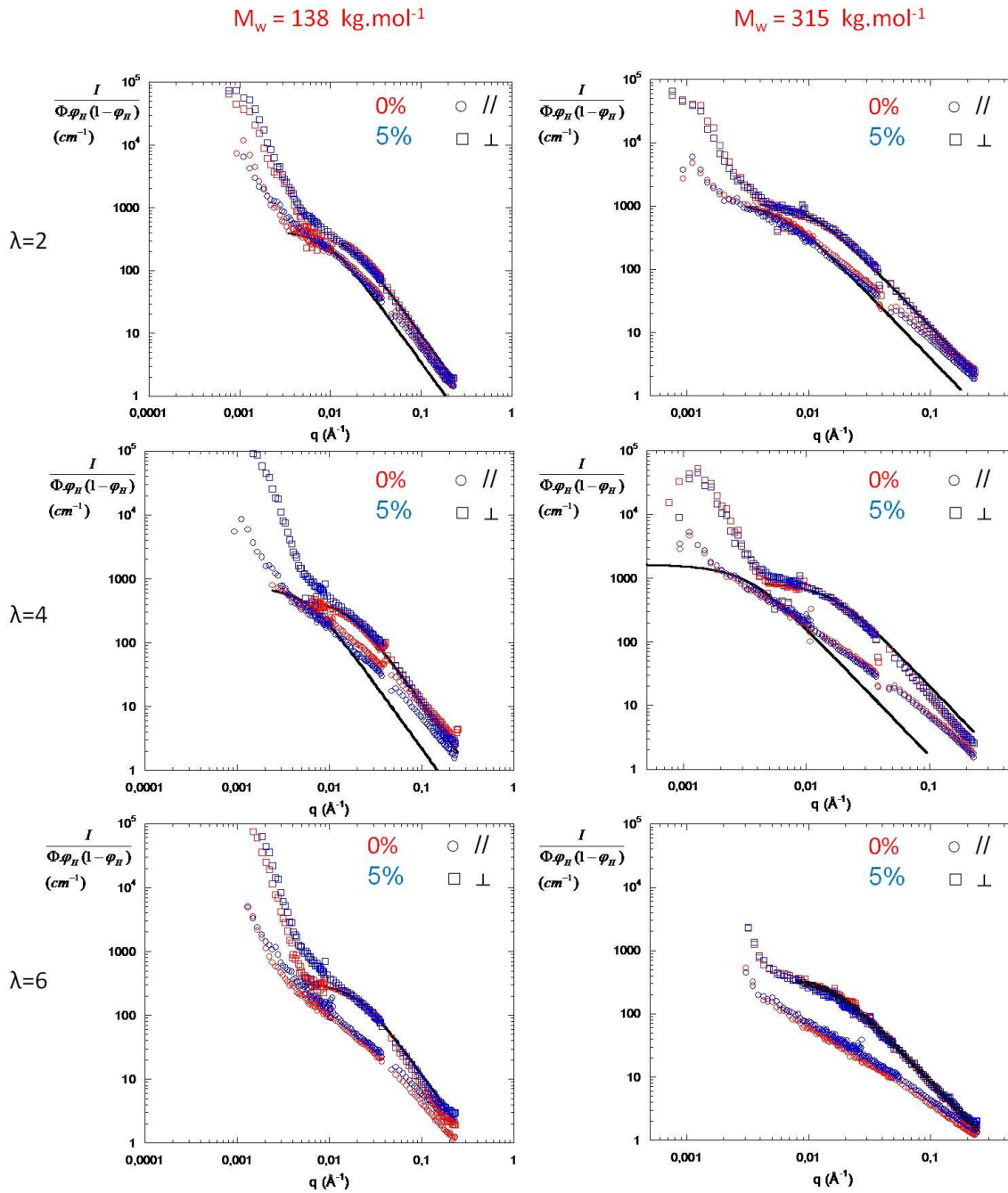


Figure 5.26 – Spectres DNPA des nanocomposites **Nissan/PS** 138 kg.mol^{-1} (à gauche) et 315 kg.mol^{-1} (à droite) à 0% et 5%v/v en silice à $\lambda = 2$, $\lambda = 4$ et $\lambda = 6$ (*D11-ILL* / *PAXY-LLB*). Les traits noirs correspondent aux signaux obtenus par la formule de Debye.

été faite dans des travaux antérieurs. Nous ne la reprendrons pas et nous serviront de ces prédictions comme repères.

Dans le cas simple d'une déformation affine d'une chaîne gaussienne, nous pouvons définir un nouveau rayon de giration R_g déformé tenant compte de la déformation de la chaîne. Ce rayon de giration déformé dépendra du rayon de giration initial des chaînes R_{giso} , de la direction de diffusion du signal et de l'élongation macroscopique λ appliquée à l'échantillon. Si la chaîne est considérée comme déformée affinement à toutes les échelles alors :

$$R_g//^2 = R_{giso}^2 \cdot \lambda^2 \quad (5.6)$$

$$R_{g\perp}^2 = R_{giso}^2 / \lambda \quad (5.7)$$

Kuhn³² a proposé un modèle à jonction affine où les chaînes relaxent entre les points de réticulations tout en maintenant les jonctions déplacées affinement. Dans ce cas, le rayon de giration après déformation peut s'écrire de la manière suivante.

Dans la direction parallèle à l'étirement :

$$R_g//^2 = \frac{\lambda^2 + 1}{2} \cdot R_{giso}^2 \quad (5.8)$$

Et dans la direction perpendiculaire à l'étirement :

$$R_{g\perp}^2 = \frac{(1/\lambda) + 1}{2} \cdot R_{giso}^2 \quad (5.9)$$

Nous avons vu, au début de ce chapitre, que ce modèle ne correspondait pas à l'élasticité entropique observée et qu'il était nécessaire de considérer que les points de jonctions pouvaient fluctuer autour d'une position moyenne et le modèle le plus simple pour tenir compte de ces fluctuations est le modèle du réseau fantôme³⁴. Le principal paramètre du réseau fantôme est la fonctionnalité f donnant le nombre de segments partant d'un point de réticulation. Dans ce cas le λ des formules précédentes est remplacé par un $\lambda_{effectif}$ défini par :

$$\lambda_{eff}^2 = \lambda^2 \cdot \left(1 - \frac{2}{f}\right) + \frac{2}{f} \quad (5.10)$$

La fonctionnalité typique d'un réseau est 3 ou 4. Pour $f=4$, nous aboutissons aux relations suivant pour les rayons de giration :

$$R_g//^2 = \frac{\lambda^2 + 3}{4} \cdot R_{giso}^2 \quad (5.11)$$

$$R_{g\perp}^2 = \frac{(1/\lambda) + 3}{4} \cdot R_{giso}^2 \quad (5.12)$$

La figure 5.27 compare les résultats expérimentaux aux valeurs théoriques pour différentes fonctionnalités (pour une déformation totalement affine, pour le modèle à jonctions affines et pour le modèle du réseau fantôme).

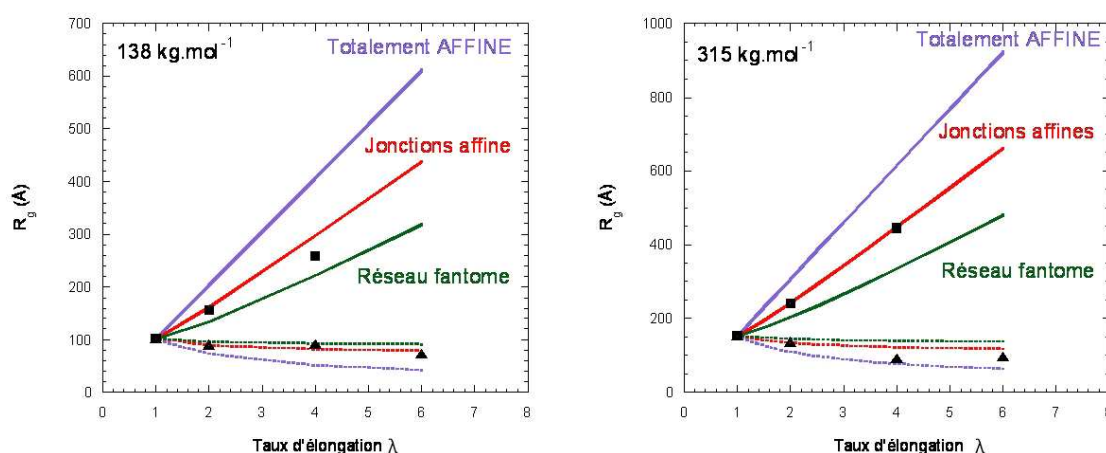


Figure 5.27 – Comparaison des rayons de giration des chaînes déformées obtenus expérimentalement par la formule de Debye et calculés théoriquement pour une déformation *affine*, pour un modèle à *jonctions affines* et pour un modèle du *réseau fantôme*. Les points expérimentaux sont les carrés pour la direction // et les triangles pour la direction \perp .

Les rayons de giration des chaînes déformées expérimentaux ne suivent pas la déformation affine, les chaînes relaxent. Les chaînes de 315 kg.mol^{-1} relaxent moins vite que celles à 138 kg.mol^{-1} , elles sont plus proches de l' affine (ce qui est normal puisque la masse molaire est plus élevée).

5.5.1.2 Aux vecteurs de diffusion q intermédiaires

Aux plus grandes valeurs de q , une perte d'affinité est également observée. La figure 5.28 présente les valeurs de la déformation locale λ^* en fonction du vecteur de diffusion q pour les nanocomposites de masse 315 kg.mol^{-1} à 0% et 5%v/v en silice. Le λ^* est déterminé en mesurant, sur les figures de diffusion 2D, les longueurs des axes x et z caractérisant l'ellipse (voir figure 5.28 à gauche).

Aux grandes valeurs de q ($> 0.1 \text{ \AA}^{-1}$), la déformation locale λ^* est proche de 1, l'étirement n'induit pas de déformation à cette échelle (de quelques monomères), la chaîne n'est pas étirée. Aux valeurs de q intermédiaires ($0.01 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$), λ^* augmente mais est toujours plus faible que la valeur de la déformation macroscopique λ appliquée à l'échantillon. La déformation n'est pas affine dans ce domaine de q . Aux petites valeurs de q ($< 0.01 \text{ \AA}^{-1}$) il est plus difficile de déterminer les valeurs de λ^* car les figures de diffusion ne sont pas parfaites.

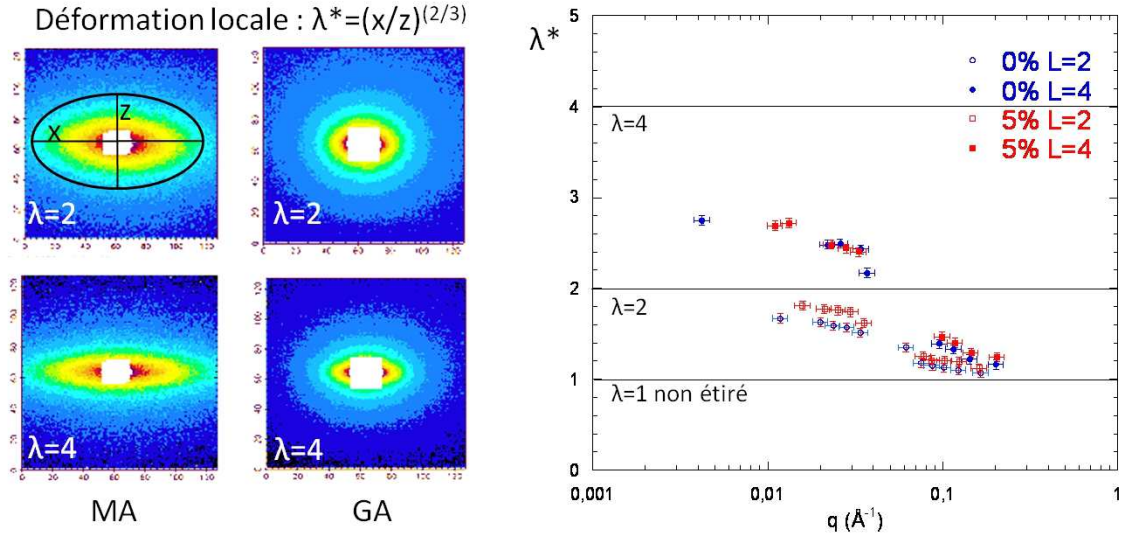


Figure 5.28 – Mesure de la déformation locale λ^* à partir des axes de l'ellipse (à gauche). À droite, $\lambda^*=f(q)$ pour les nanocomposites de masse 315 kg.mol^{-1} à 0% et 5%v/v en silice.

tement elliptiques. Dans ce domaine nous avons utilisé la formule de Debye pour déterminer les rayons de giration des chaînes déformées (voir le paragraphe précédent). Plus l'échelle spatiale diminue et plus la relaxation est rapide et donc plus nous nous rapprochons de la configuration non déformée. **La présence de silice et la masse molaire ne modifient pas ce comportement.**

5.5.1.3 Anomalies du Contraste Moyen Nul : effet d'une déformation

Au chapitre 4 nous avons pu observé que, dans certains cas ($M_w=430 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 5%v/v), un excès d'intensité apparaissait aux petites valeurs de q et que sa présence n'était pas clairement expliquée. Les origines possibles que nous avons proposé sont une adsorption préférentielle du PS-D sur la silice formant ainsi une coquille autour des charges ou une démixtion induite par la présence de la silice. Dans les deux cas, ce maximum donne la taille caractéristique soit de la coquille, soit des domaines de PS-D. Pour le cas des nanocomposites de $M_w=430 \text{ kg.mol}^{-1}$, cette taille, mesurée dans le domaine de Guinier est de $260.7 \pm 1.8 \text{ \AA}$ à l'état non étiré.

Nous avons suivi l'évolution de ce signal sous déformation par DNPA. La figure 5.29 présente les spectres DNPA de nanocomposites étirés à $\lambda = 2$ pour un taux de charge de 5%v/v.

A la vue des spectres, ce phénomène d'excès d'intensité se déforme également et nous

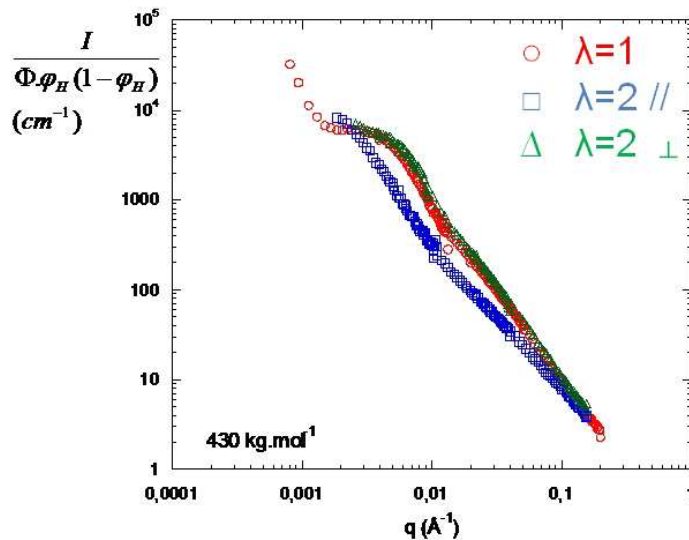


Figure 5.29 – Représentation $I/(\Phi \cdot \varphi_H \cdot (1 - \varphi_H)) = f(q)$ d'un nanocomposite étiré à $\lambda = 2$ pour un taux de charge de 5%v/v et une masse molaire de 430 kg.mol^{-1} à $\lambda = 1$, $\lambda = 2$ dans la direction **parallèle** et **perpendiculaire** (D11-ILL).

pouvons donc suivre son évolution sous déformation.

Aux q intermédiaires. Nous pouvons, dans cette gamme de q , comparer les signaux DNPA du système chargé à 5% étiré à $\lambda=2$ avec le polymère non chargé également étiré à $\lambda=2$. La figure 5.30 présente les spectres DNPA d'échantillons non chargés (en rouge) et chargé à 5%v/v (en bleu) à $\lambda=2$ (à gauche) et $\lambda=4$ (à droite).

Dans la gamme de q comprise entre 0.01 Å^{-1} et 0.2 Å^{-1} , les courbes chargées et non chargées se superposent aux deux taux d'élongation. La déformation est identique quelque soit le taux de charge. La présence de silice ne modifie pas l'allure des signaux dans le cas d'une forte déformation.

Aux petites valeurs de q . A partir du plateau visible aux petites valeurs de q , nous pouvons déterminer un rayon de giration dans les deux directions de l'étirement. Le tableau 5.2 donne les valeurs de ces rayons de giration :

La coquille ou les domaines de polymères démixtés se déforment et leurs tailles caractéristiques sont mesurables dans les deux directions de l'étirement à $\lambda=2$. Maintenant, nous souhaiterions savoir si ces domaines se déforment de la même manière que les chaînes en bulk. Pour cela, nous pouvons comparer l'évolution en taille sous déformation avec celle de la matrice non chargée (voir le tableau 5.2 pour les valeurs de R_g) car, dans la gamme de

5.5. EVOLUTION DE LA CONFORMATION DES CHAÎNES SOUS DÉFORMATION

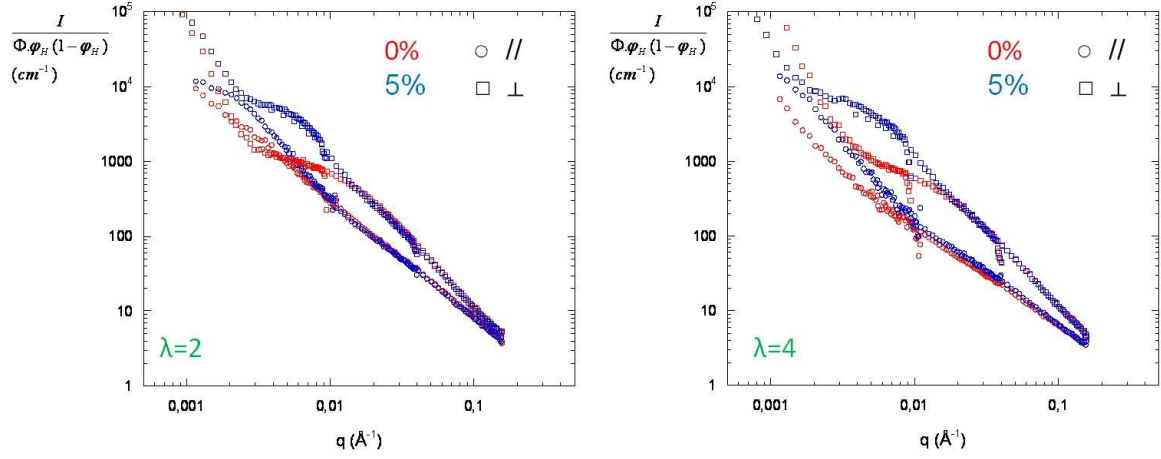


Figure 5.30 – Comparaison des signaux DNPA d’une matrice de 430 kg.mol^{-1} non chargée avec un nano-composite chargé à 5%v/v. Aux q intermédiaires, les signaux se superposent : les chaînes se déforment de la même manière.

	0%		5%	
λ	// (Å)	\perp (Å)	// (Å)	\perp (Å)
1	175	175	260.7	260.7
2	-	146 +/- 2	503.2 +/- 8.1	240.6 +/- 4
4	-	141 +/- 5	-	240.6 +/- 6

Table 5.2 – Rayon de giration en Å déterminés expérimentalement par la formule de Debye pour le polymère non chargé et par la formule de Guinier pour l’échantillon chargé à 5%v/v pour différents taux d’élongation : $\lambda=2$ et $\lambda=4$. La valeur du rayon de giration dans l’état non étiré est rappelé et les tirets indiquent que le rayon n’a pu être déterminé.

q intermédiaires, les courbes chargés et non chargées sont similaires. En d'autres termes, nous pouvons directement comparer la déformation d'une chaîne bulk avec la déformation de l'excès d'intensité.

Dans la direction parallèle, la comparaison est impossible avec la référence car nous n'avons pas de valeurs de R_g . Par contre en direction perpendiculaire, nous pouvons comparer le rapport $\alpha=R_{g\perp}/R_{giso}$ pour le 0% et le 5%. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 5.3.

λ	$\alpha_0\%$ chaines	$\alpha_5\%$ excèsd'intensité
1	1	1
2	0.834	0.923
4	0.805	0.923

Table 5.3 – Rapport $\alpha=R_{g\perp}/R_{giso}$ pour un polymère non chargé et un nanocomposite chargé à 5%v/v. La masse molaire est de 430 kg.mol⁻¹.

Ces rapports sont plus élevés pour la déformation de l'excès d'intensité. Cela signifie qu'il se déforme moins dans la direction perpendiculaire qu'une chaîne bulk.

5.5.2 Fortes fractions volumiques

Aux plus fortes concentrations en silice, il est plus difficile d'appliquer une déformation de forte amplitude de manière homogène. La plupart du temps des inhomogénéités macroscopiques apparaissent comme des strictions ou des bandes de cisaillement. Pour cette raison, il nous a été difficile d'obtenir des échantillons étirés propres pour étudier la conformation des chaînes sous déformation pour un fort taux de charges. Toutefois, une déformation macroscopique de $\lambda = 1.28$ a pu être appliquée à un nanocomposite chargé à 15%v/v en silice dans une matrice de masse molaire 315 kg.mol⁻¹. La figure 5.31 présente les spectres DNPA obtenus pour cette échantillon à l'état isotrope (en rouge) et à l'état étiré dans la direction parallèle (en bleu) et dans la direction perpendiculaire (en vert).

Dans le domaine de Guinier, aux petites valeurs de q, nous pouvons déterminé le rayon de giration dans la direction parallèle et perpendiculaire. Le tableau 5.4 présente les résultats.

	R_g Exp (Å)
$\lambda = 1$	263.2 +/- 2.5
$\lambda = 1.28//$	372.2 +/- 3.9
$\lambda = 1.28\perp$	253.4 +/- 2.7

Table 5.4 – Rayons de giration déterminés dans le domaine de Guinier pour le nanocomposite **Nissan/PS 315 kg.mol⁻¹** 15%v/v à $\lambda = 1$ et $\lambda = 1.28$ dans la direction parallèle et perpendiculaire.

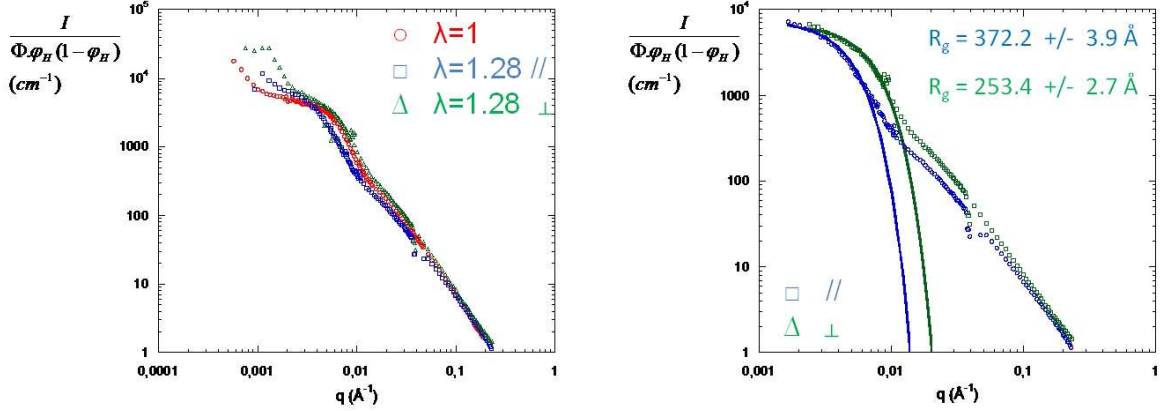


Figure 5.31 – À gauche représentation $I/(\Phi \cdot \varphi_H \cdot (1 - \varphi_H)) = f(q)$, à droite modélisation aux petites valeurs de q du rayon de giration par la formule de Guinier pour un nanocomposite 315 kg.mol^{-1} chargé à 15% en silice. En rouge à l'état isotrope, en bleu à l'état étiré dans la direction parallèle et en vert à l'état étiré dans la direction perpendiculaire ($D11-ILL$).

La taille caractéristique du phénomène est d'environ 26 nm. Lorsqu'une elongation est appliquée à ces échantillons le maximum se déplace aux plus petites valeurs de q dans la direction parallèle à l'étirement et aux plus grandes valeurs de q dans la direction perpendiculaire. Donc cet excès d'intensité se déforme : la taille augmente en parallèle et diminue en perpendiculaire. Par contre, nous ne pouvons directement comparer avec la matrice non chargée car nous n'avons pas mesuré le spectre DNPA à $\lambda=1.28$ pour cette matrice.

5.5.3 Relaxation de l'anisotropie induite

Nous avons caractérisé le comportement des chaînes polymères soumis à une forte elongation maintenue constante un temps très long (plusieurs heures) pour des nanocomposites Nissan/PS de masse 138 kg.mol^{-1} . La conformation a été suivie par DNPA à deux temps de cette relaxation : après 10 secondes (noté par la suite t_{10s}) et après plusieurs heures, 4600 s environ, (noté par la suite t_∞). La figure 5.32 présente les clichés de diffusion 2D au cours de cette expérience d'elongation/relaxation. Nous voyons, qu'après l'elongation, la figure 2D est anisotrope, en forme d'ellipse, preuve que les chaînes polymères sont déformées à cet instant. Après une relaxation de 10 s, la figure est toujours en forme d'ellipse et les chaînes sont toujours étirées. Après une relaxation de 4600 s (t_∞), la figure 2D redevient isotrope circulaire, les chaînes polymères ne sont plus étirées, elles ont totalement relaxées.

Après regroupement dans les deux directions ($//$ et \perp) à t_∞ nous obtenons les spectres 1D présentés à la figure 5.33. A t_∞ , les signaux se superposent dans les deux directions,

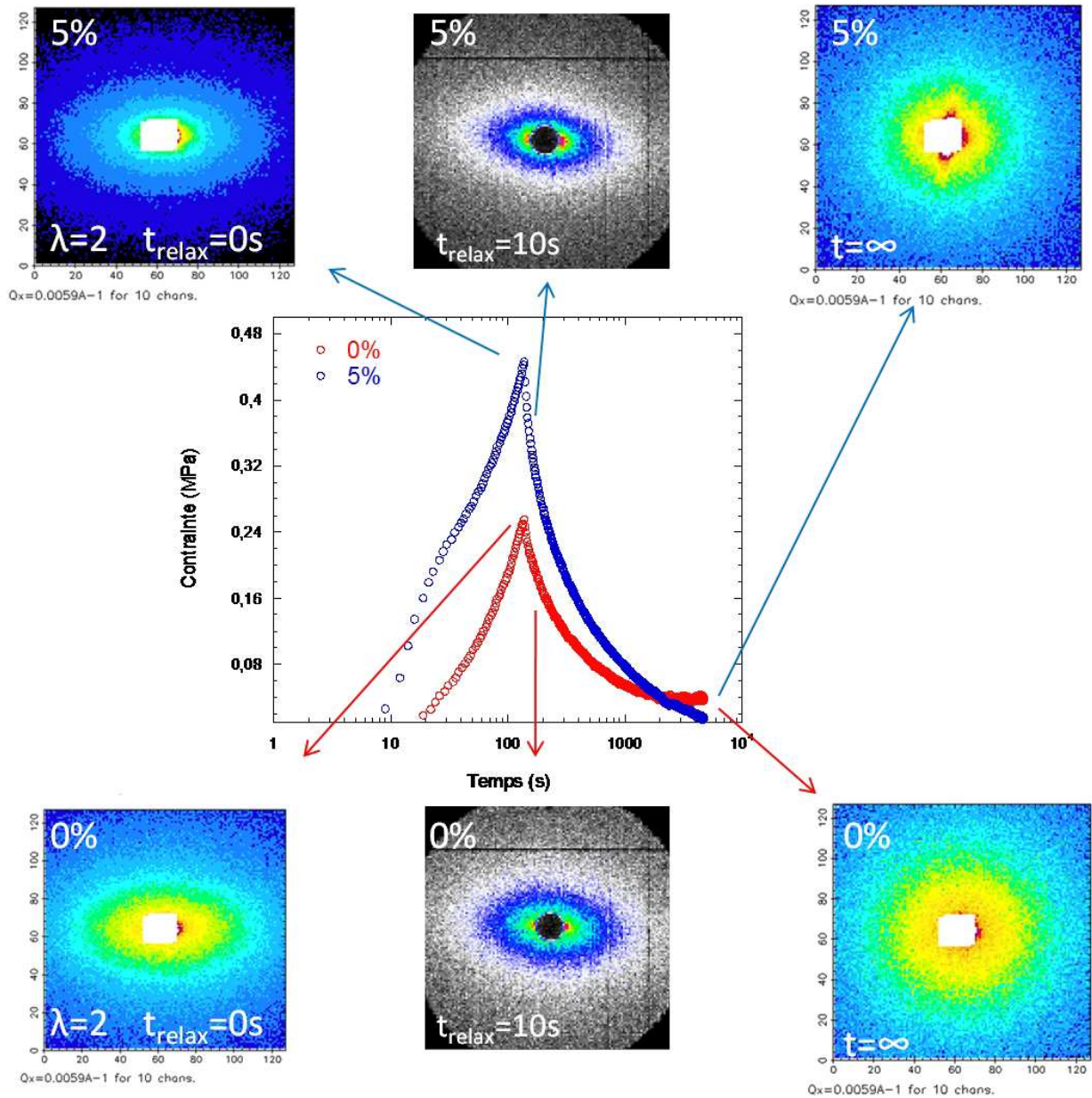


Figure 5.32 – Relaxation de l'anisotropie induite par couplage de la réponse mécanique avec des mesures DNPA. Le graphe représente la contrainte en fonction du temps pour des nanocomposites **Nissan/PS** 138 kg.mol⁻¹ à 0% et 5%v/v. Les figures de diffusion 2D montre le niveau d'anisotropie en fonction du temps : à $\lambda = 2$, après 10 s de relaxation et après un temps très long (t_∞) : en haut 5%v/v et en bas 0%. Le gradient de vitesse de déformation est de 0.005 s⁻¹ et la température est fixée à $T_g + 20^\circ\text{C}$.

les chaînes sont bien isotropes, les chaînes et la contrainte ont complètement relaxées à cet instant. Les charges ne modifient pas ce comportement.

5.6 Conclusions

L'évolution de la structure des charges d'une part et de la conformation des chaînes sous forte déformation d'autre part a été étudiée par la technique adaptée : DXPA et MET d'une part, et DNPA d'autre part en fonction de plusieurs paramètres comme la fraction volumique en charge, la nature du polymère de la matrice ou la taille des nanoparticules. La bonne connaissance de l'un (les charges) rend particulièrement pertinent l'étude des conformations des autres (les chaînes).

Suivant la fraction volumique et le taux d'élongation la figure de diffusion peut se présenter sous différentes formes (ellipse, papillon, doubles-ailes, spots) qui rendent compte des interactions entre charges au cours de la déformation. Un regroupement des données 2D dans la direction parallèle et perpendiculaire à l'étirement permet de quantifier les différentes évolutions en fonction du taux d'élongation.

5.6.1 Réorganisation spatiales des charges

Aux **faibles fractions volumiques**, pour les petites particules, l'interaction charge-charge est forte et, lors d'une déformation, les agrégats ne se déforment pas et s'orientent dans le sens de l'étirement. En direction parallèle, ils s'éloignent les uns des autres, en direction perpendiculaire ils se rapprochent. Cela se traduit sur les spectres DXPA par un déplacement du pic de corrélation, respectivement, aux petites valeurs de q dans la direction parallèle et aux grandes valeurs de q dans la direction perpendiculaire. Lorsque les particules sont plus grosses (TM-40), l'effet de la déformation est plus délicat à quantifier car les agrégats semblent se déformer (sans se casser), ceci peut s'expliquer par l'interaction charge/polymère plus faible dans ce cas. De plus, pour les systèmes Ludox aux fortes déformations ($\lambda = 3$), un pic de corrélation réapparaît dans la fenêtre de mesures DXPA traduisant la création d'un nouvel ordre structural et d'une distance plus courte. Ceci peut provenir de l'arrivée d'agrégats compressés dans la direction perpendiculaire et qui interagissent avec les agrégats de la direction parallèle.

Aux **fortes fractions volumiques**, nous pouvons suivre la position du pic en fonction du taux d'élongation et connaître l'évolution de la distance caractéristique du système sous déformation. Les mêmes observations ont été faites quelque soit la concentration en silice. De manière générale, la variation de la position du pic ne suit pas la déformation affine : des réarrangements structuraux ont lieu lors de la déformation entraînant des réorganisations

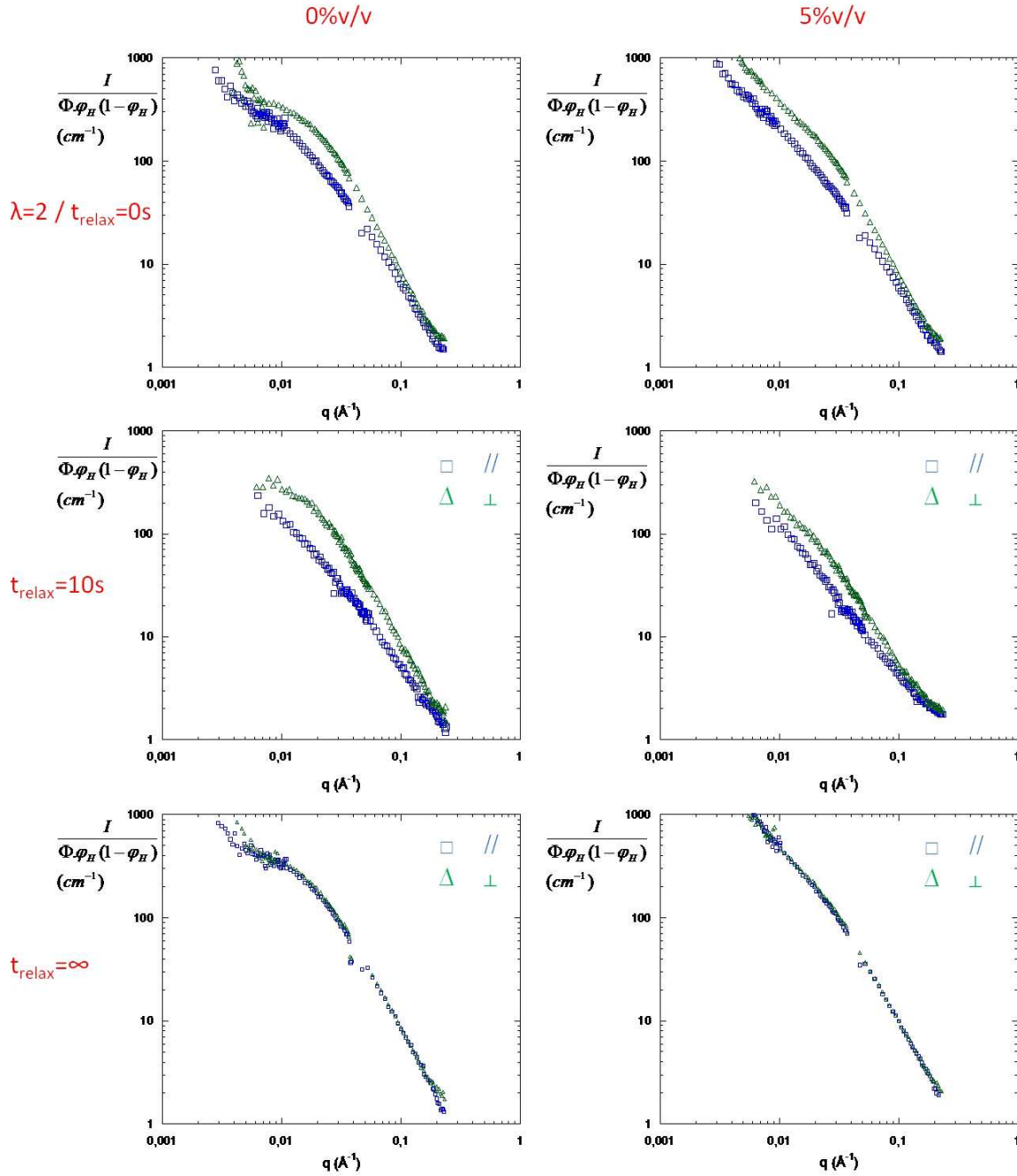


Figure 5.33 – Spectres 1D après un étirement à $\lambda = 2$ (en haut), après une relaxation de 10 s ($t=10$ s au centre) et après une relaxation de 4600 s (t_∞ en bas) pour un taux de charges de 0% (à gauche) et 5%v/v (à droite) dans la direction **parallèle** et **perpendiculaire**.

non-affines. La déformation est plus proche de l’affine dans le cas de systèmes fortement chargés.

Enfin, le suivi structural au cours de cycles de déformation a permis de mettre en évidence un phénomène de plasticité se traduisant par une anisotropie résiduelle lors du retour à contrainte nulle. Les figures 2D sont clairement anisotropes (quatre spots ou papillon inversé) caractéristiques d’une déformation résiduelle au sein de l’échantillon. Le mécanisme proposé serait un réarrangement non affine des agrégats lors du premier étirement entraînant une réorganisation spatiale des charges dans des directions particulières lors du retour à contrainte nulle, ce qui confirme nos observations précédentes.

5.6.2 Conformation des chaînes étirées

Les mesures DNPA par contraste moyen nul ont permis de suivre l’évolution sous déformation du facteur de forme moyen d’une chaîne polymère en présence de charges en fonction du taux d’élongation.

Ce type de mesures est original. Le point important est que **la chaîne polymère se déforme de la même manière avec ou sans charges**. La déformation des chaînes n’est pas affine à grande échelle (les chaînes relaxent) et une perte d’affinité est également mesurée à plus petite échelle comme prévu par la théorie des caoutchoucs et des fondus de polymères et vérifié en l’absence de charges dans des travaux antérieurs. Enfin, le phénomène d’excès d’intensité dans le signal à Contraste Moyen Nul peut être suivi ici sous déformation, ce qui permet de mieux le comprendre. **Ce signal apparaît déformé** d’une façon assez proche de celle des charges. De plus, la relaxation de la contrainte s’accompagne de la relaxation des chaînes polymères qui, elle aussi, est identique avec ou sans charges : les figures de diffusion redeviennent isotropes après une longue relaxation.

Nous tenterons de relier, **dans le chapitre 6**, ces observations sous déformation aux propriétés macroscopiques présentées au chapitre 3.

CHAPITRE VI

Chapitre 6

Synthèse et discussion

Ce dernier chapitre sera consacré à la synthèse des résultats et cherchera à faire le lien entre les mesures mécaniques macroscopiques et les caractérisations structurales des échantillons à l'état non étiré et étiré. Nous tenterons également de comprendre le rôle des réorganisations à la fois des charges et des chaînes sur le comportement mécanique aux fortes déformations.

Au cours des chapitres précédents :

1. Nous avons caractérisé finement l'arrangement spatial des charges dans différents nanocomposites et mis en évidence une modification à l'échelle micronique et nanométrique de la structure en fonction de la fraction volumique en charges. Aux faibles concentrations, les particules primaires s'assemblent en **petits agrégats plus ou moins denses et non connectées entre eux**. Aux fortes concentrations, les particules forment **un réseau de charges connectées** dans l'ensemble de l'échantillon. L'utilisation de grosses particules entraîne la formation d'agrégats un peu moins denses aux faibles taux de charges et l'apparition d'un réseau plus hétérogène en taille aux plus fortes concentrations.
2. Nous avons étudié le comportement mécanique de ces nanocomposites en fonction de la fraction volumique en charges et du taux de déformation. **Une divergence du renforcement** est observé aux forts taux de charges et une **transition liquide/solide** est mesurée aux faibles fractions volumiques.
3. Nous avons mesuré le facteur de forme moyen d'une chaîne polymère à l'état isotrope en présence de charges et **aucune modification** par les charges n'a été observée.
4. Nous avons suivi l'évolution de la structure des charges et de la conformation des chaînes sous fortes déformations et mis en évidence des **réorganisations spatiales**

des charges suivant la fraction volumique et le type de particules et observé des **hétérogénéités de déformations**. Dans le même temps, **les chaînes polymères se déforment de manière identique avec ou sans charges**.

Maintenant, nous allons faire le lien entre tous ses résultats et tenter de corrélérer les caractérisations structurales sur plusieurs échelles de tailles aux réponses viscoélastiques d'échantillons soumis à différentes sollicitations mécaniques. Pour chaque phénomène mis en évidence au chapitre 3 à l'échelle macroscopique, nous allons chercher à identifier l'influence des paramètres structuraux microscopiques observés au chapitre 2, 4 et 5. Cette discussion devra nous apporter des réponses sur les processus responsables du comportement mécanique des nanocomposites. Les paragraphes 6.1.1 et 6.1.2 se focaliseront sur l'étude des mécanismes du renforcement **en régime linéaire** en fonction de la structuration des charges : réseau de charges (paragraphe 6.1.1) ou agrégats non connectés (paragraphe 6.1.2). Les systèmes Nissan constitueront la base de notre discussion et les systèmes Ludox seront utilisés pour discuter des effets de taille ou de l'influence de la nature de la matrice. Les réorganisations structurales et dynamiques **en régime non linéaire** seront abordées au paragraphe 6.2.

6.1 Faibles déformations : deux transitions de connectivité

6.1.1 Connectivité directe entre charges

6.1.1.1 Renforcement élevé et connectivité

En augmentant la fraction volumique en charges, nous avons observé une modification locale de la structure : les particules primaires forment un réseau de charges connectées dans l'ensemble de l'échantillon dont la distance caractéristique est la taille de la maille de ce réseau. Cette taille est accessible par DXPA grâce à la position du pic de corrélation et les images MET ont confirmé cet état de dispersion. Les systèmes Ludox présentent un réseau plus hétérogène en taille avec une distribution en distances plus large.

Les mesures mécaniques ont montré, aux faibles déformations, une augmentation brutale du module en DMA et une divergence de la valeur du renforcement (obtenu à partir du module d'Young effectif en traction uniaxiale et également en DMA) traduisant une percolation mécanique. Cette percolation apparaît vers 7%v/v dans la matrice PS et correspond à l'apparition du réseau de charges dans le système (voir chapitre 2). Ainsi, la percolation mécanique coïncident avec la percolation géométrique. Nous observons donc une **corrélation directe entre l'apparition du réseau de charges et l'augmentation du module**.

Cette augmentation est d'autant plus forte que la connectivité est importante.

Nous définirons donc un seuil de connectivité charge/charge, ou de connectivité directe, que nous noterons Φ_c .

Nous discuterons d'abord le cas des nanocomposites Nissan/PS. Il est clair sur la figure 6.1 que les modèles classiques en trait plein (Smallwood, Guth, Gold et Pade décrits au chapitre 1) sont très loin de reproduire la forte augmentation du module. De ce point de vue nos systèmes se comportent tout à fait comme déjà observé dans la littérature et décrit en terme de percolation pour des charges à fort rapport d'aspect, par Cavaillé et al. en particulier^{7,145}. La transition pouvant être plus douce pour des agrégats fractals plus isotropes, nous avons cherché à utiliser les prédictions de Heinrich et al.⁷⁸ : le renforcement devrait varier en $\Phi^{\frac{2}{3-D_f}}$ au dessus du seuil de percolation Φ_c . Malheureusement cette modélisation sous-estime nos données et s'avère trop sensible à la dimension fractale D_f , impliquant des valeurs trop différentes de nos observations structurales.

Par contre, les images MET et les comportements des facteurs de structure $S(q)$ encadrent qualitativement et quasi-quantitativement le seuil Φ_c observé. En dessous de Φ_c , les images MET ne montrent pas de connectivité directe entre charges évidente. Au dessus c'est par contre le cas, et les mesures de diffusion aux petits angles confirment que la taille déterminée par la position du pic correspond à la taille de la maille observée visuellement sur les clichés de microscopie. Nous sommes donc proche d'un processus de percolation. Nous n'avons cependant pas utilisé ou développé de modèles plus précis.

D'une part, nous ne décrivons pas théoriquement la mise en place de la connectivité. La façon dont les agrégats se construisent à concentration croissante peut, en effet, être diverse. Nous constatons néanmoins dans le cas du système Nissan/PS que nous soyons assez proches d'une percolation de lien au hasard puisque l'abscisse du pic q^* varie en $\Phi^{0.8}$.

D'autre part, nous ne savons pas décrire comment croît le module au-delà de la transition, des modèles numériques⁸¹ pourraient décrire plus en détail cet effet.

6.1.1.2 Influence de la nature de la matrice et effet de la taille

Influence de la matrice. La figure 6.1 permet aussi de comparer, pour les mêmes particules (Nissan), l'effet des matrices PS et PMMA sur le renforcement initial en traction. La divergence est plus tardive pour le PMMA (9%v/v au lieu de 7%v/v pour le PS). Ce décalage

[7] Dalmas, F. ; Cavaillé, J.-Y. ; Gauthier, C. ; Chazeau, L. ; Dendievel, R. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 829–839

[145] Chabert, E. ; Bornert, M. ; Bourgeat-Lami, E. ; Cavaillé, J.-Y. ; Dendievel, R. ; Gauthier, C. ; Putaux, J.-L. ; Zaoui, A. *Mater. Sci. Eng.* **2004**, 381, 320–330

[78] Heinrich, G. ; Klüppel, M. ; Vilgis, T. A. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 195–203

[81] Hervé, E. ; Zaoui, A. *Int. J. Eng. Sci.* **1993**, 31, 1

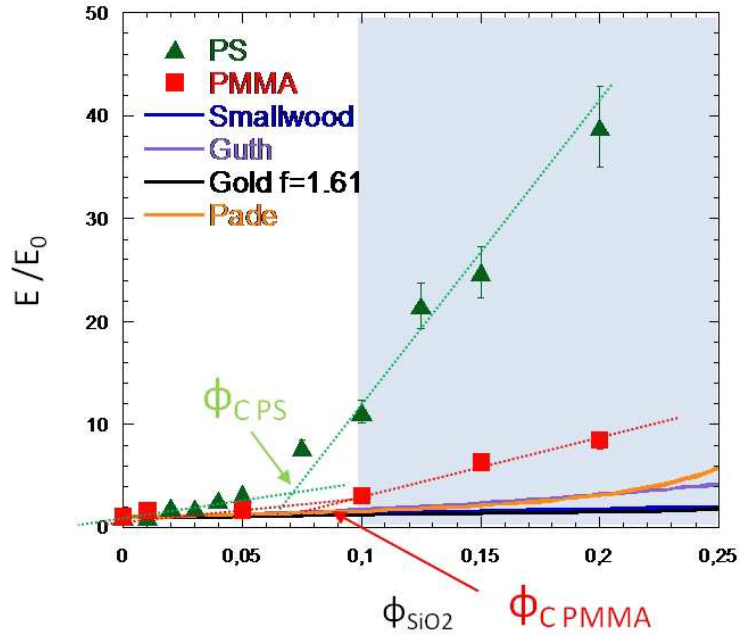


Figure 6.1 – Facteurs de renforcement uniaxiaux obtenus aux faibles déformations en divisant le module d'Young E des nanocomposites par le module d'Young E_0 de la matrice non chargée pour différentes fractions volumiques en silice pour des systèmes Nissan/PS et Nissan/PMMA. Les modèles de Smallwood, Guth et Gold sont également représentés. Les deux traits pointillés noirs permettent de déterminer de manière empirique le seuil de percolation mécanique Φ_c qui est localisé au alentours de 7%v/v pour le PS et 9% pour le PMMA. La zone bleu délimite la zone où le réseau de charge est présent.

aux plus grandes fractions volumiques du seuil de percolation peut s'expliquer par la taille plus petite des agrégats formés aux faibles concentrations en silice qui retarde l'apparition du réseau.

L'augmentation du facteur de renforcement est beaucoup moins importante. Néanmoins, cet accroissement du module est également corrélé à l'apparition du réseau de charges. L'évolution de la position du pic de corrélation q^* est aussi en $\Phi^{0.8}$ et la MET donne des tailles de maille comparables aux mesures DXPA. La position du pic à 20%v/v (figure 6.2 en bas à gauche) montre que la taille de la maille est plus petite dans la matrice PMMA suggérant une connectivité plus forte que dans la matrice PS. Cet effet contradictoire entre la connectivité plus importante alors que le renforcement est plus faible nous laisse penser que la dynamique du polymère (différence d'importance des couches ralenties) est différente d'une matrice à l'autre.

Effet de taille La figure 6.3 présente l'effet de taille sur le renforcement pour les systèmes Nissan et Ludox TM-40.

Si l'on compare les particules dans une même matrice, la hiérarchie des pics en $S(q)$ (figure 6.3 en bas) est cohérente avec celle du renforcement observé. En terme de taille de maille du réseau, à une même fraction volumique, plus celle-ci est petite (q^* est à plus grand q) plus le renforcement est élevé. Nous pouvons interpréter ce phénomène en terme de connectivité et de nombre de liens charge/charge présents dans le système. Plus ce nombre est important, c'est à dire plus la connectivité est élevée, plus le renforcement sera grand. Ceci se vérifie pour un même type de charges (par exemple les TM-40) dans deux matrices différentes (figure 6.2) et pour deux types de charges dans une même matrice (par exemple les Nissan et les TM-40 dans une matrice PMMA). Les valeurs en DXPA sont en accord avec les images MET : pour le PMMA, les figures 2.25 (Nissan) et 2.27 (TM-40) montrent une dispersion plus fine et une connectivité plus grande pour les Nissan. Les mêmes observations peuvent être faites pour la matrice PS.

Par conséquent, le rôle de la taille des particules semble donc compréhensible et rejoint d'ailleurs la vision la plus commune de la littérature. Le rôle de la matrice reste à mieux comprendre dans le cas des particules Nissan.

D'une part la différence de structure est plus ténue donc plus difficile à appréhender. Nous restons gênés par l'information incomplète fournie par les images MET (statistique faible et effet d'épaisseur) et par le fait que le facteur de structure en DXPA ne donne pas accès directement à la connectivité dans son principe.

D'autre part il peut exister d'autres effets : la force des interactions charge/polymère, les qualités intrinsèques des matrices...

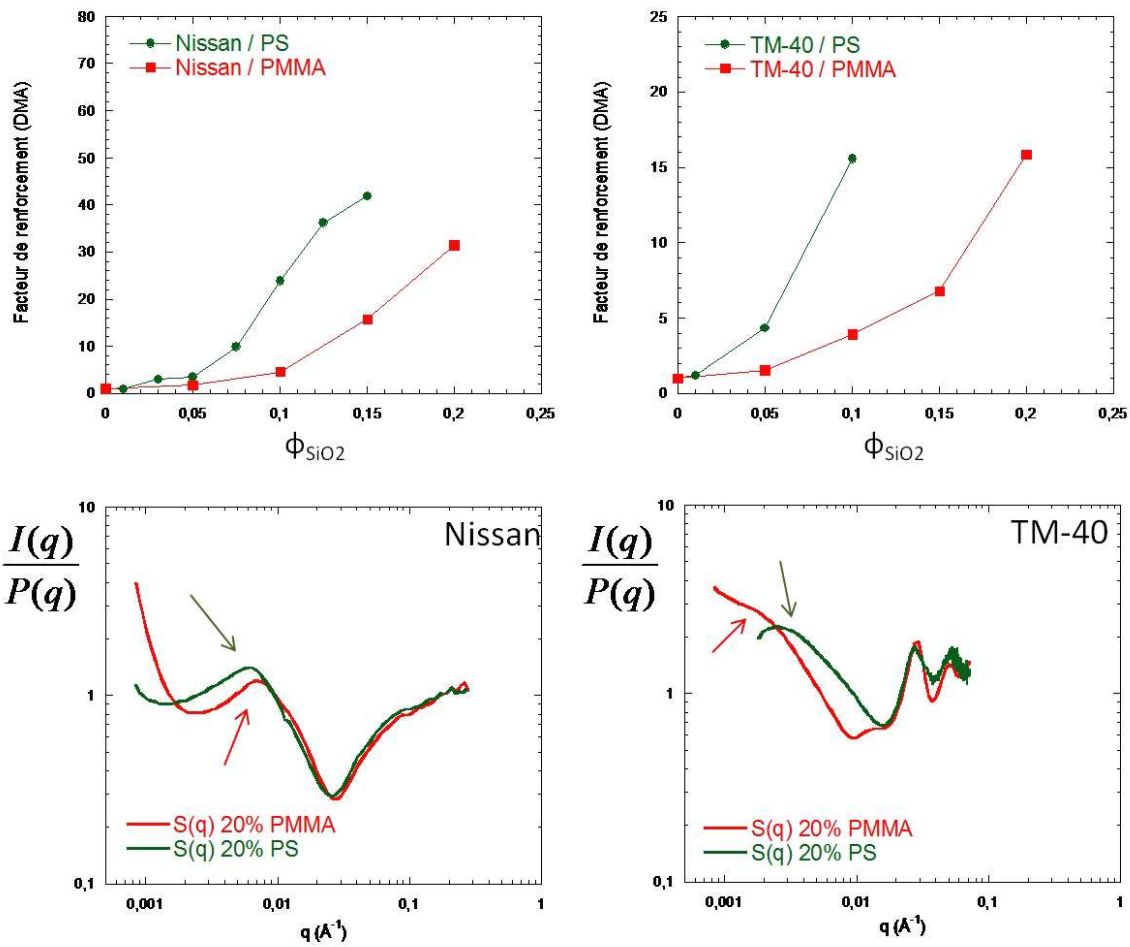


Figure 6.2 – En haut : facteurs de renforcement (obtenus en DMA aux faibles déformations) des systèmes **Nissan** (à gauche) et **Ludox TM-40** (à droite) en fonction de la nature de la matrice : **PS** et **PMMA**. En bas : facteur de structure correspondant pour un taux de charge de 20%.

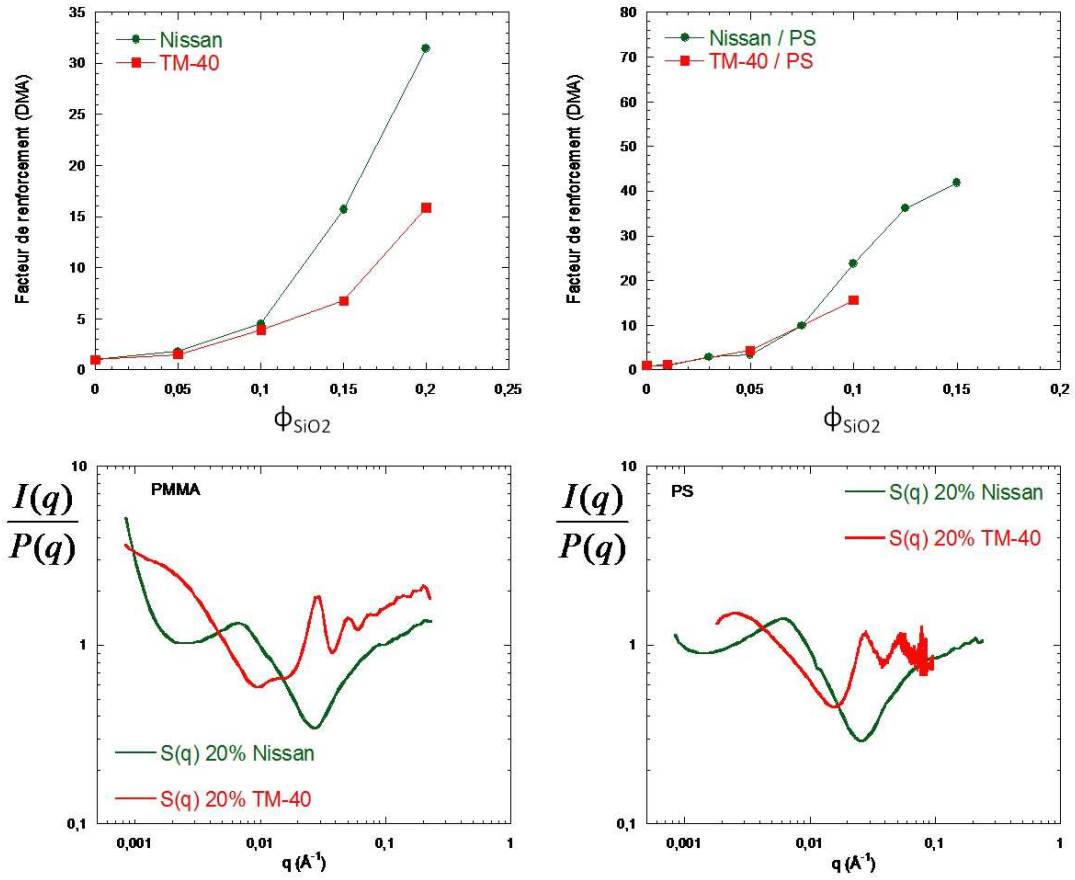


Figure 6.3 – En haut : facteurs de renforcement (obtenus en DMA) des systèmes **PMMA** (à gauche) et **PS** (à droite) en fonction du type de charge : **Nissan** et **TM-40**. En bas : facteur de structure correspondant pour un taux de charge de 20%.

6.1.2 Une connectivité indirecte : quelle origine ?

6.1.2.1 Une transition rhéologique à bas taux de silice sans connectivité apparente des charges

Nous considérons toujours les faibles déformations mais, cette fois, aux taux de silice inférieurs au seuil de percolation Φ_c .

Pour le PS, pour une fraction volumique en silice Nissan à 5%, les images MET ne suggèrent pas de connectivité charge/charge. La figure 6.4 présente l'arrangement spatial des silices Nissan (à 5%v/v) dans la matrice PS. Les particules primaires forment des agrégats avec un nombre d'agrégation $N_{agg}=10$ et une dimension fractale $D_f=1.85$. Nous pouvons également extraire des mesures de DXPA un rayon moyen de 26 nm et une distance centre à centre d'environ 260 nm (+/- 40nm) confirmant les images MET. Enfin, ces dernières permettent de préciser que la distance entre agrégats *bords à bords* est en moyenne de 45 nm et que le facteur d'aspect f (rapport des axes de l'ellipse enveloppant les agrégats, en pointillés jaune sur l'image MET) est faible et est, en moyenne, de 1.61.

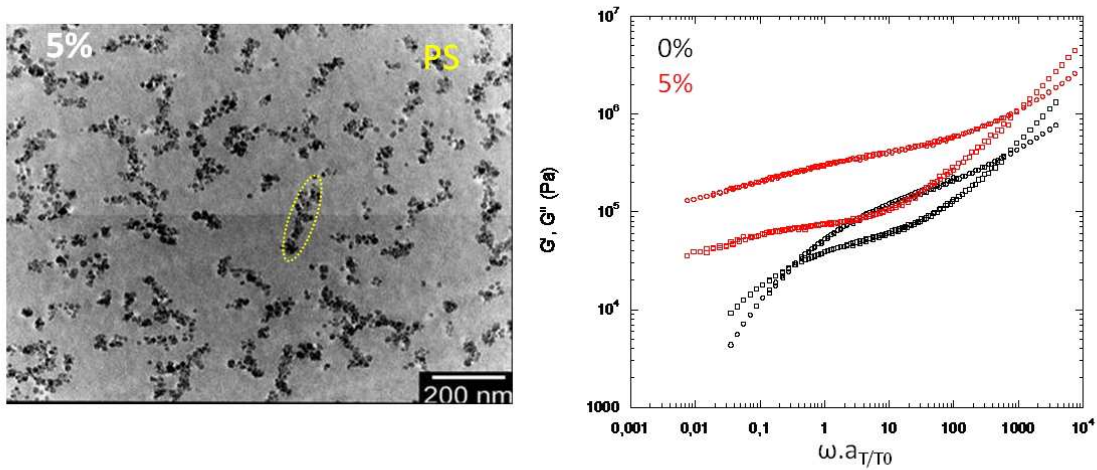


Figure 6.4 – A gauche, image MET des nanocomposite **Nissan/PS** chargés à 5% (en pointillé jaune : ellipse à partir de laquelle nous pouvons déterminer le facteur d'aspect f des agrégats. En moyenne il est ici d'environ 1.61). L'épaisseur de la coupe est d'environ 40 nm. A droite, modules G' et G'' des polymères non chargés (noir) et des nanocomposites chargés à 5% (rouge). La température de référence pour la superposition temps/température est de 143°C.

L'étude rhéologique de ces films est assez poussée et complète aux faibles fractions volumiques (mesures en Arès, DMA et traction) et permet de distinguer deux cas :

- En dessous de 3%, le matériau flue à hautes températures / basses fréquences.
- Lorsque on augmente la fraction volumique ($> 3\%$), les modules G' et G'' évoluent tous deux comme ω^n où n est l'indice de relaxation et $\tan\delta$ est égale à $\tan(n\pi/2)$.

Détaillons ce deuxième cas. Les modules G' et G'' mettent en évidence un processus additionnel dont le temps caractéristique est supérieur au temps terminal de la matrice (18 s à 143°C). A partir de 3%v/v, ce temps n'est plus accessible car les modules G' et G'' ne se croisent pas (figure 6.4 à droite) : une fraction élastique est conservée et son temps caractéristique devient tellement grand qu'il n'est plus mesurable dans notre fenêtre d'observation expérimentale. Les valeurs de G'' deviennent inférieures à G' sur tout le domaine de fréquence étudié. Plus encore, nous pouvons approximer la variation de G' et G'' comme ω^n et $\tan\delta$ est donc constante (et elle vaut $\tan n\pi/2$). Cette analyse plus poussée suggère que le système est proche de son point de gel avec un comportement de type percolation.

Au delà de la gelification par réticulation de chaînes polymères, des observations de ce type existent lorsque l'on ajoute des charges^{146,147,148}. L'effet est particulièrement décrit dans les mêmes termes que le nôtre par Cassagnau¹³⁰ sur des systèmes EVA/silice. Bien qu'il n'y ait pas d'étude de structure détaillée, les agrégats sont très grands et très certainement en contact. Dans notre cas, les distances entre agrégats sont plutôt de l'ordre de la centaine de nanomètres près du point de gel (à 3%v/v). Nous ne sommes donc pas dans le cas où les distances entre particules deviennent du même ordre de grandeur que les distances caractéristiques des polymères (R_g). Au contraire, les distances entre agrégats sont bien plus élevées, de l'ordre de 10 fois le rayon de giration du polymère et nous n'observons pas de percolation directe entre charges.

Nous pouvons aussi quantifier l'effet des charges par le rapport $G'/G'_{matrice}$ (appelé G'_r , voir au chapitre 3 figure 3.4). Aux grandes fréquences (les temps courts), les modes courts des chaînes sont inchangés. Aux faibles fréquences (les temps longs), G'_r devient important. Sachant que la structure n'est pas déformée significativement durant une expérience de variation de fréquence, la forte décroissance du module relatif G'_r ne peut pas être due à la déstructuration des agrégats. Selon Wu et al.¹⁴⁹, lorsque le module G'_r est supérieur à 7 (quelle que soit la nature de la charge renforçante), c'est la preuve qu'il s'est créé, de manière générale, un **réseau tridimensionnel au sein du système**. Par contre, selon les

[146] Krishnamoorti, R. ; Giannelis, E. P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4097–4102

[147] Du, F. ; Scogna, R. C. ; Zhou, W. ; Brand, S. ; Fischer, J. E. ; Winey, K. I. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9048–9055

[148] Pryamitsyn, V. ; Ganesan, V. *Macromolecules* **2006**, *39*, 844–856

[130] Cassagnau, P. *Polymer* **2003**, *44*, 2455–2462

[149] Wu, G. ; Asai, S. ; Sumita, M. ; Hattori, T. ; Higuchi, R. ; Washiyama, J. *Colloid. Polym. Sci.* **2000**, *278*, 220–228

caractéristiques géométriques de la charge, on imagine bien que la nature du réseau peut être différente. Dans notre cas, les valeurs de G'_r supérieures à 7 apparaissent effectivement pour les films chargés à partir de 3% où les agrégats ne sont pas connectés entre eux. Selon ce critère, nos résultats suggèrent donc bien une connectivité.

La possibilité d'une connectivité supplémentaire peut être également mise en évidence indirectement en étudiant l'évolution du facteur de renforcement (provenant du **module d'Young E** obtenu à partir des courbes contraintes/déformation **aux faibles taux d'élongation**). La figure 6.5 (à gauche) présente cette évolution pour de faibles fractions volumiques (de 0% à 5%v/v) et les différents modèles empiriques (Smallwood, Guth, Gold et Pade) pouvant modéliser le comportement mécanique des nanocomposites. Ces modèles sont présentés au chapitre 1.

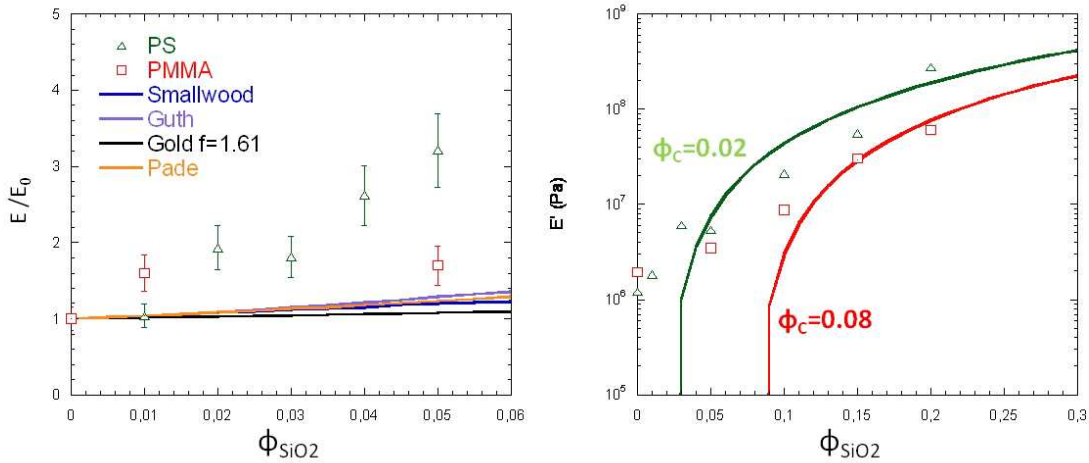


Figure 6.5 – A gauche, E/E_0 pour des nanocomposites Nissan/PS et Nissan/PMMA, les modèles de Smallwood, Guth, Gold (avec $f=1.61$) et Pade sont également représentés. A droite, modèle de Takayanagi appliqué aux mêmes systèmes : pour ce modèle, le seuil de percolation Φ_c est estimée à 2%v/v pour le PS et à 8%v/v pour le PMMA.

D'une part, les modèles classiques sans connectivité n'arrivent pas à reproduire la croissance de E/E_0 **même autour de 3%v/v**. D'autre part, un modèle impliquant une percolation comme le modèle de Takayanagi modifié⁸⁴ (figure 6.5 à droite) nécessite un seuil de percolation de **2%v/v** pour rendre compte des données obtenues en DMA à une température de 150°C ($T_\alpha + 20^\circ\text{C}$). Or, à cette fraction volumique, les particules s'assemblent en petits agrégats non connectés et ne forment donc pas de réseau. Ce seuil de percolation ne corres-

[84] Ouali, N. ; Cavaillé, J. Y. ; Perez, J. *Plast. Rubber and Composites Proc. Appl.* **1991**, 16, 55

pond pas au seuil de percolation géométrique des charges dans le cas du PS (à environ 7%v/v pour le PS), il s'agit d'un seuil de percolation d'un **réseau charge/polymère/charge**.

Nous avons également cherché à utiliser un autre modèle de percolation, celui de Heinrich et al.⁷⁸ qui prédit une dépendance en Φ du renforcement en dessous du seuil de percolation. La figure 6.6 présente différentes modélisation où nous avons fait varier qu'un seul paramètre du modèle, la dimension spectrale D . Tous les autres paramètres (le rayon de l'agrégat R_{agg} , la dimension fractale D_f et le rayon moyen des particules primaires b) sont connus grâce à l'étude structurale effectuée au chapitre 2.

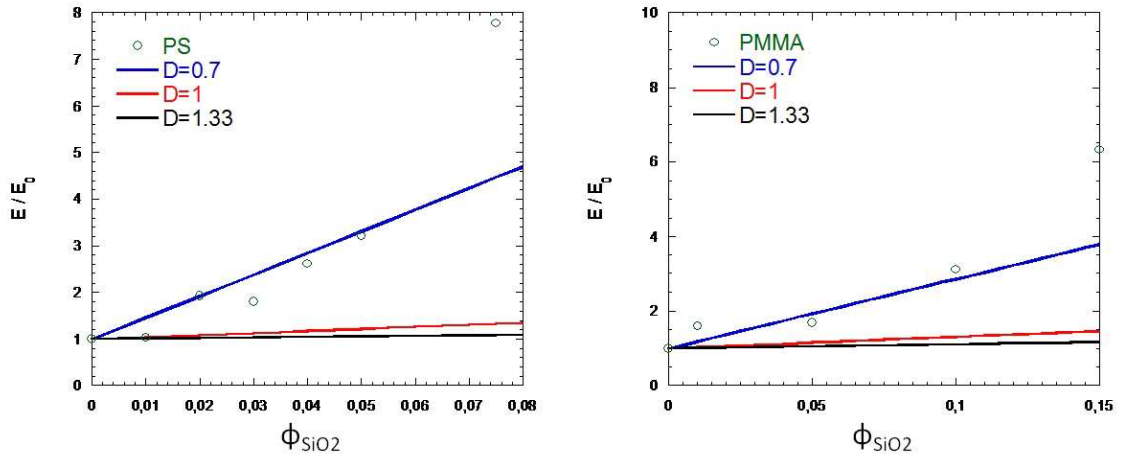


Figure 6.6 – Utilisation du modèle de Heinrich et al. sur des nanocomposites **Nissan/PS** (à gauche) et **Nissan/PMMA** (à droite) pour des taux de charges inférieurs au seuil de percolation. Nous avons fait varier la dimension D dans les deux cas, les autres paramètres du modèles sont connus.

Nous voyons à la figure 6.6 que la dimension nécessaire au fit est de 0.7, ce qui n'a pas de sens physique ici (D est forcément supérieure à 1) et rend ce modèle peu utilisable car il est très sensible à la valeur de cette dimension. Ce modèle ne convient donc pas à nos systèmes.

En résumé, l'ensemble des mesures rhéologiques et leurs analyses couplées à l'étude structurale **suggère une connectivité** au sein du système alors qu'elle n'est pas visible entre charges et un ralentissement de la dynamique des chaînes.

Voyons les modèles qui peuvent expliquer nos observations.

6.1.2.2 Origine de la connectivité indirecte : modèles de couches et de ponts vitreux

Depuis plusieurs dizaines d'années le concept de connections par des couches de polymère plus vitreux que le reste de la matrice s'est fait reconnaître et s'est développé^{62,63,64}. Très tôt des mesures RMN ont détecté une perte de mobilité autour des charges⁶⁷. L'origine de cette contribution supplémentaire en rhéologie peut être discutée en terme de **zones vitreuses au voisinage des charges**⁶⁵ qui augmenteraient la fraction volumique en charge et décaleraient les temps terminaux aux temps plus longs et le seuil de percolation aux plus faibles concentrations. Pour certains auteurs, cette zone se manifeste, en DMA, sous la forme d'un deuxième maximum à haute température et une chute de l'aire sous la courbe de $\text{Tan}\delta$ ¹⁵⁰ (chapitre 3). Eisenberg, Tsagaropoulos et al.⁷⁰ ont proposé l'existence d'une couche vitreuse et d'une deuxième région de mobilité moyenne qui percole à des taux de charges de 10% à 30%v/v. Ils expliquent la chute de $\text{Tan}\delta$ juste au dessus de T_g par le fait qu'une partie des chaînes ne fond plus à T_g mais à bien plus haute température, créant un deuxième maximum en $\text{Tan}\delta$. Une faiblesse de ce modèle est qu'une simple augmentation de G' via un renforcement par le réseau de charges suffit à automatiquement réduire $\text{Tan}\delta$ à G'' constant, ceci est clairement modélisé par Robertson et al.¹⁵¹.

Dans un modèle plus récent, les chaînes peuvent en fait présenter un gradient de mobilité⁶⁸ à partir de la surface pour former une coquille dure autour des charges (voir figure 6.7 à gauche). A ce niveau se pose de toute façon la question de la portée de ce gradient ou de l'épaisseur de cette couche vitreuse. Alors que les mesures RMN sont performantes loin de T_g , donnant des valeurs de quelques nm, l'originalité du travail de Berriot et al.⁷⁵ a été d'extrapoler ces valeurs près de T_g en modélisant les mesures mécaniques et ainsi d'obtenir une croissance de cette épaisseur jusqu'à, typiquement, 10 nm à $T_g+20\text{K}$ et 50 nm à T_g . Ils obtiennent en effet, en s'inspirant de la variation de T_g dans les films minces, une expression de l'épaisseur vitreuse de la forme :

-
- [62] Kaufman, S.; Slichter, W. P.; Davis, D. D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1971**, 9, 829
 - [63] O'Brien, J.; Cashell, E.; Wardell, G. E.; McBrierty, V. J. *Macromolecules* **1976**, 9, 653
 - [64] Ito, M.; Nakamura, T.; Tanaka, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 3493–3504
 - [67] Dutta, N. K.; Choudhury, N. R.; Haidar, B.; Vidal, A.; Donnet, J. B.; Delmotte, L.; Chazeau, J. M. *Polymer* **1994**, 35, 4293–4229
 - [65] Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, 28, 6067–6077
 - [150] Boluk, M. Y.; Schreiber, H. P. *Polymer composites* **1986**, 7, 295–301
 - [70] Eisenberg, A.; Kim, J. S. *Introduction to ionomers*; Wiley-Interscience : New York, 1998
 - [151] Robertson, C. G.; Lin, C. J.; Rackaitis, M.; Roland, C. M. *Macromolecules* **2008**, 41, 2727–2731
 - [68] Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. *Eur. Phys. Lett.* **2003**, 644, 50–56
 - [75] Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. *Macromolecules* **2002**, 35, 9756–9762

$$e_{couche}(T, \omega) = \beta \left(\frac{T_g(\omega)}{T - T_g(\omega)} \right)^\nu \quad (6.1)$$

où β est proche de 1 nm et $\nu=0.88$.

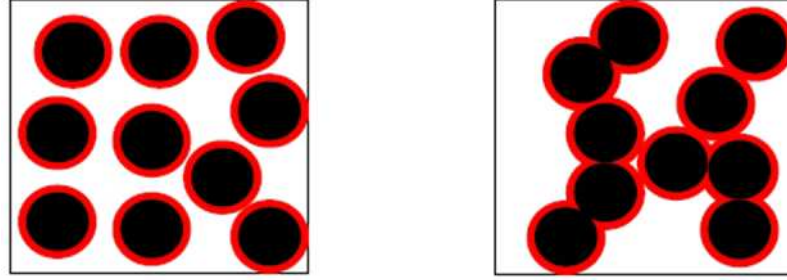


Figure 6.7 – Représentations schématique de coquilles vitreuses (en rouge à gauche) qui peuvent percoler pour former des ponts vitreux (à droite). Schéma de Berriot et al.

Ces zones vitreuses, lorsqu'elles ont une épaisseur assez importante, peuvent percoler et constituer des **ponts vitreux** formant ainsi un réseau rigide (voir figure 6.7 à droite). Il est également possible de s'inspirer encore plus de la variation de T_g dans les films minces. Une théorie de ponts vitreux a déjà été formulée pour expliquer les forts décalages en T_g ¹⁵² qui apparaissent pour des épaisseurs de films de 50 nm¹⁵³. Dans leur modèle, la transition vitreuse correspond à la percolation de domaines lents ou immobiles au sein du système. Récemment, des analogies entre les films minces et les nanocomposites ont été développées afin d'expliquer les décalages en T_g observés lorsque le taux de charges augmente¹²⁸. Ces auteurs ont retrouvé les mêmes comportements en T_g que dans les films minces en n'utilisant que des considérations géométriques fondées sur l'équivalence entre les distances inter-agrégats et l'épaisseur des films minces. Néanmoins, ces résultats sont à nuancer. Certains auteurs¹⁵⁴ ont observé des différences entre les films minces et les nanocomposites qui ne permettent pas une équivalence directe entre ces deux systèmes. Ils proposent un modèle phénoménologique qui permet de déterminer la T_g des nanocomposites à partir de la T_g des films minces. Dans ce modèle, les valeurs de T_g sont toujours plus faibles que celles des films minces à cause des effets de confinements moins prononcés dans les nanocomposites.

[152] Long, D. ; Lequeux, F. *Eur. Phys. J. E* **2001**, 4, 371

[153] Alcoutlabi, M. ; McKenna, G. *J. Phys. : Condens. Matter* **2005**, 17, R461–R524

[128] Bansal, A. ; Yang, H. ; Li, C. ; Cho, K. ; Benicewicz, B. C. ; Kumar, S. K. ; Schadler, L. S. *Nature Materials* **2005**, 4, 693

[154] Kropka, J. M. ; Pryamitsyn, V. ; Ganesan, V. *Physical Review Letters* **2008**, 101, 075702

6.1.2.3 Comparaison entre nos données et les modèles

Deux points seront discutés : la très grande distance nécessaire pour connecter les charges de nos systèmes autour de la transition observée et la variation en température (superposition temps/température ou non).

Dans notre cas, **l'existence des ponts vitreux impliquerait des portées élevées**, d'au moins 45 nm (distance entre agrégats bord à bord), pour former un réseau entre les agrégats et laisse supposer, de plus, que l'interaction charge/polymère est forte, ce qui, pour nos systèmes, n'est pas évident à quantifier. A priori, la silice présente peu d'affinité pour le PS. La faible taille des agrégats que nous observons peut néanmoins être due à une interaction limitant l'aggrégation, suffisamment pour éviter un pontage fort entre particules via les chaînes adsorbées.

Pour en savoir plus, nous avons donc quantifié la quantité de polymère lié par des mesures d'extraction dans du toluène pour le PS et dans du DMAc pour le PMMA (le protocole de ce type d'expérience est rappelé au chapitre 1). En pratique, des films déjà séchés sont dissous dans un solvant et le polymère libre (non lié) est extrait. Trois lavages successifs sont effectués et la masse de polymère lié est ensuite obtenue par analyse thermogravimétrique sur les résidus séchés. Les résultats sont présentés à la figure 6.8.

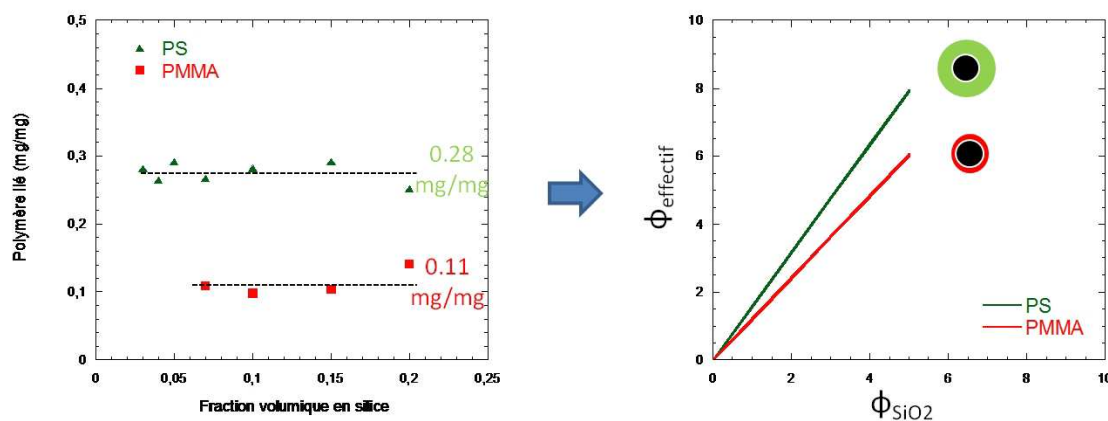


Figure 6.8 – A gauche, mesure de polymère lié en fonction de la fraction volumique en silice pour des nanocomposites Nissan/PS et du Nissan/PMMA. A droite, calcul de la fraction volumique effective en fonction de la fraction volumique en charges à partir des mesures de polymère lié.

Les valeurs non nulles de polymère lié indiquent que le PS et le PMMA s'absorbent à la surface des charges. Bien que les valeurs dépendent des conditions expérimentales des mesures d'extraction (choix du solvant, nombre de lavages...), la quantité de polymère lié est plus importante dans le cas du PS (0.28 mg/mg) que dans celui du PMMA (0.11 mg/mg). La quantité de polymère lié peut être convertie en fraction volumique de polymère immobilisé

$\Phi_{immobile}$ autour des charges et ainsi déterminé une fraction volumique effective en charge Φ_{eff} telle que :

$$\Phi_{eff} = \Phi_{SiO_2} \cdot (1 + \Phi_{immobile}) \quad (6.2)$$

La figure 6.8 (à droite) présente les résultats pour différents taux de silice. Φ_{eff} varie linéairement avec la fraction volumique en silice Φ_{SiO_2} et est plus élevée pour la matrice PS. Par exemple, à 5%v/v en silice, la fraction effective est de 8% pour le PS et de 6% pour le PMMA. En remplaçant le Φ_{SiO_2} par le Φ_{eff} dans les modèles classiques (Smallwood...), nous n'arrivons toujours pas à reproduire les données expérimentales.

L'interaction silice/PS est donc plus forte qu'attendue. Certains auteurs ont montré que le potentiel d'interaction est plus important lorsque la surface est rugueuse et que les agrégats présentent un caractère fractal prononcé^{78,59} mais nos agrégats ne sont pas assez grands et ramifiés pour cela.

Ceci étant constaté, la possibilité de polymère lié n'implique pas qu'il se forme une couche vitreuse aussi épaisse que 45 nm.

Une autre hypothèse est basée sur la large distribution en distance *bords à bords* entre agrégats dans le système et que, localement, ces distances seraient très faibles créant ainsi des gradients de déformations forts du polymères et des hétérogénéités de contraintes dans le matériau. Cette hypothèse, difficile à vérifier, ne suffit pas à expliquer l'ensemble des résultats et à décrire tous les phénomènes.

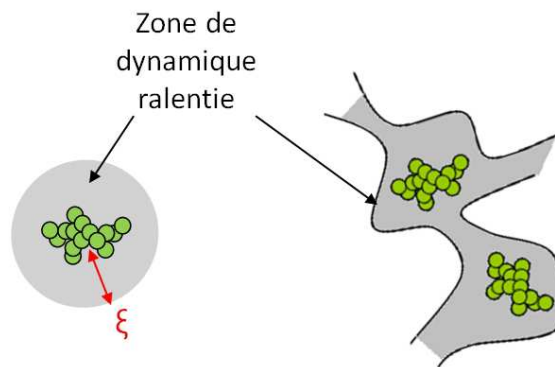


Figure 6.9 – Coquilles et ponts vitreux dans un nanocomposite.

Un deuxième sujet de discussion est **la dépendance en température**. Quelle serait-elle

[59] Vilgis, T. A. *Polymer* **2005**, 46, 4223–4229

en supposant l'existence de ponts vitreux ? La réponse viscoélastique d'un matériau dépend de la température et la vitesse de sollicitation. Dans le matériau homogène non chargé, ces deux paramètres peuvent être reliés avec une certaine approximation par le principe d'équivalence temps/température, qui permet de construire une courbe maîtresse à partir d'essais réalisés à différentes températures et fréquences^{30,155}.

Selon Berriot et al.⁷⁵, l'équation 6.1 implique de perdre la superposition temps/température puisque l'épaisseur e_{couche} , et donc la fraction effective, varie différemment avec $T-T_g$, et ce avec une dépendance assez forte. Les auteurs observent un bon ajustement avec cette formule mais les mesures très proches de T_g sont délicates. Au contraire, Sargsyan et al.⁷⁶ trouvent que cette couche reste vitreuse (d'épaisseur 2 nm) jusqu'à dégradation du polymère et aucun gradient de température de transition vitreuse n'est détecté. Quant à Robertson et al.¹⁵¹, ils observent par AFM des effets de rigidité à la périphérie des particules mais ils sont extrêmement localisés.

Dans nos échantillons chargés, le principe de superposition temps/température s'applique avec les mêmes coefficients que le polymère non chargé et le module en DMA reste stable en température (voir chapitre 3). Cela signifie que, si elle existe, la couche vitreuse doit conserver une épaisseur ξ importante à $T > T_g$ pour que l'interconnexion entre agrégats par des ponts vitreux est encore possible à haute température (voir figure 6.9), c'est à dire sur des temps très longs.

Pour préciser ces effets de température, nous avons effectué des mesures DSC (voir protocole en annexe D) pour quantifier l'effet d'une interaction forte polymère/charge sur la transition vitreuse. Ces effets peuvent se traduire par une augmentation de la T_g , ou par un changement dans la taille du domaine de température où a lieu la transition vitreuse ou par une réduction du saut de capacité calorifique ΔC_p à T_g .

Les valeurs de T_g mesurées par DSC (présentées à la figure 6.10) semblent en contradiction avec les effets (couche et ponts vitreux) décrits plus hauts : le décalage en T_g par rapport au polymère non chargé est nul à 5% en silice et est égal à seulement 6°C à 20%. Les valeurs du saut de chaleur spécifique ΔC_p^* renormalisées par la fraction massique en polymère ω_{PS} restent constantes aux faibles concentrations et augmentent légèrement aux plus fortes. Le ΔC_p^* rend compte de la quantité de polymère participant à la transition vitreuse : s'il diminue cela signifie que moins de polymère participe à T_g parce qu'une partie est immobilisée. Dans notre cas, ce phénomène n'est pas observé. La largeur des domaines de température ΔT

[30] Williams, M. L. ; Landel, R. F. ; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701

[155] Ferry, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd ed. ; Wiley : New York, 1980

[76] Sargsyan, A. ; Tonoyan, A. ; Davtyan, S. ; Schick, C. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 3113–3127

où a lieu la transition vitreuse est identique entre le polymère non chargé et les systèmes chargés. Un gradient de T_g très étendu à partir de la surface des charges aurait engendré une large distribution en temps de relaxation du polymère et donc généré un domaine de transition à T_g en DSC plus large, ce qui n'est pas le cas. Le léger décalage de la T_g suggère soit une très faible proportion de ponts, soit une légère modification de la dynamique des chaînes uniformément au sein des échantillons, en accord avec l'absence d'élargissement de la transition.

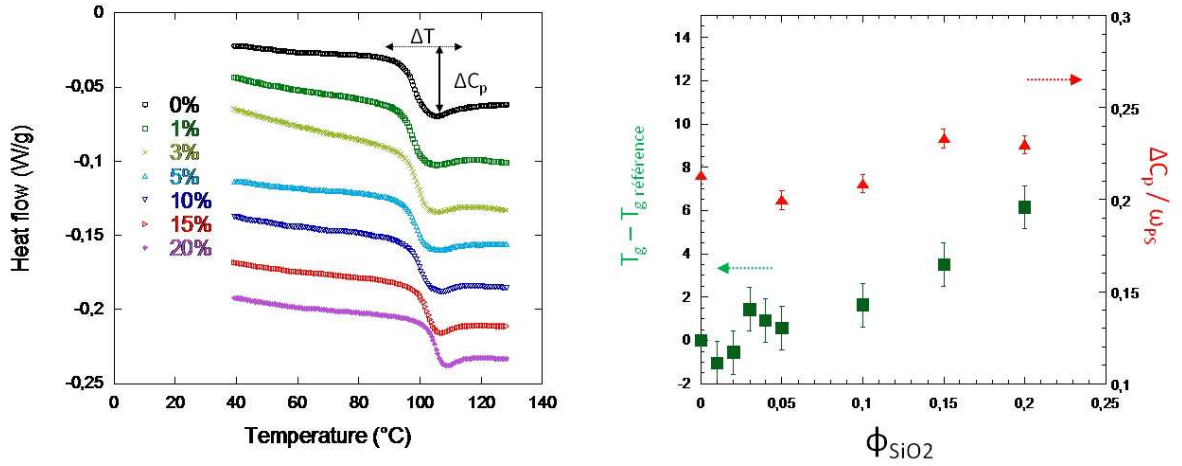


Figure 6.10 – A gauche, décalage en T_g (en vert) et saut de chaleur spécifique normalisé à la fraction massique en polymère (en rouge) pour des nanocomposites Nissan/PS.

Certaines mesures que nous venons de rappeler sont contradictoires : il existe des quantités importantes de polymère lié mais la superposition temps/température montre qu'il y a pas d'autres effets à T_g que ceux observés pour la matrice pure et les mesures en DSC ne montrent pas l'existence d'un gradient de T_g étendu. Pourtant, la connectivité indirecte observée en rhéologie, l'augmentation des temps de relaxation et la stabilité du module en température suggèrent l'existence d'un réseau au sein de nos échantillons. En résumé, les modèles de ponts vitreux peuvent expliquer certains de nos résultats mais nous ne possédons pas de mesures directes de leur existence.

6.1.2.4 Influence de la nature de la matrice et effet de taille

Effet de la matrice. La figure 6.11 présente l'arrangement spatial des silices Nissan (à 5%v/v) dans la matrice PMMA.

Au chapitre 2 nous avons mis en évidence des différences de structuration des charges selon la taille des particules primaires. Le tableau 6.1 récapitule l'ensemble des paramètres d'agrégation (nombre d'agrégation N_{agg} et dimension fractale D_f) suivant la taille des parti-

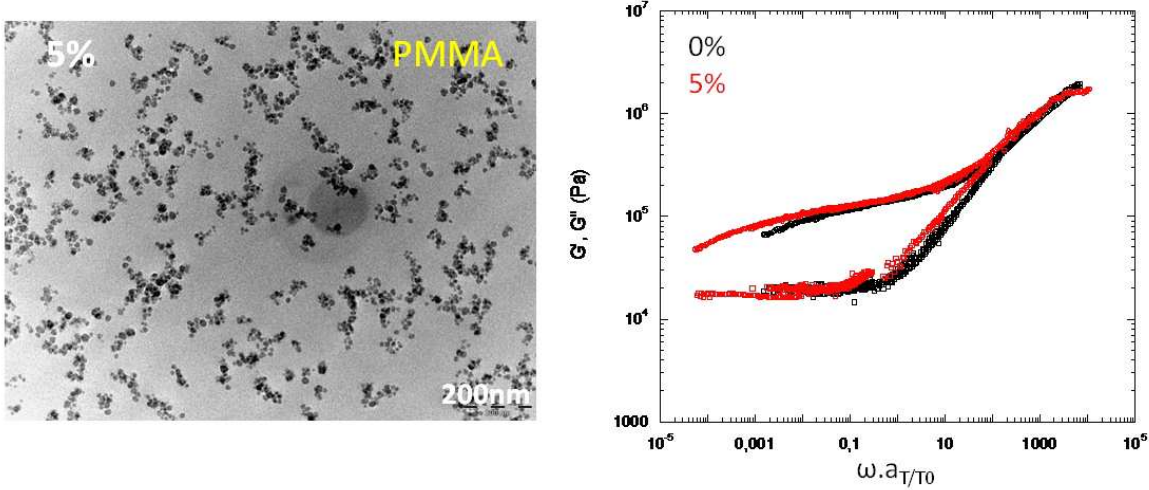


Figure 6.11 – A gauche, image MET des nanocomposite **Nissan/PMMA** chargés à 5%. L'épaisseur de la coupe est d'environ 40 nm. A droite, modules G' et G'' des polymères non chargés (noir) et des nanocomposites chargés à 5% (rouge). La température de référence pour la superposition temps/température est de 143°C.

cules et la nature de la matrice. Dans la matrice PMMA, les particules primaires s'assemblent en plus petits agrégats ($N_{agg}=3.5$) moins denses ($D_f=1.7$).

		PS			PMMA		
	$R(\text{\AA})$	N_{agg}	d_f	$R_g(\text{nm})$	N_{agg}	d_f	$R_g(\text{nm})$
Nissan	59	10	1.85	26	3.5	1.7	18.3
TM-40	138	5	1.6	20	5	1.1	26
LS	74	12	2.2	23	5	1.6	17.6

Table 6.1 – Récapitulatif des rayons des particules primaires, du nombre d'agrégation N_{agg} et de la dimension fractale D_f pour les trois types de charges en fonction de la nature de la matrice.

Dans le système Nissan/PMMA, la contribution élastique additionnelle est beaucoup moins prononcée (figure 6.11 à droite) que pour le Nissan/PS : la masse molaire est certes plus élevée (350 kg.mol^{-1}). Notons que le temps terminal de la matrice non chargée n'est pas visible sur la figure 6.11 : aux basses fréquences, c'est à dire aux hautes températures, les échantillons non renforcés sont difficiles à étudier. Cependant, un léger décalage aux basses fréquences est observé sur la zone commune, et il est clair que pour l'échantillon renforcé le module décroît plus lentement, deux preuves d'une augmentation des temps terminaux pour les nanocomposites. Nous avons également utilisé le modèle de Takayanagi avec $\Phi_c=0.08$ pour modéliser les données expérimentales (figure 6.5 à droite). La modélisation n'est pas parfaite mais le point important est que, dans la matrice PMMA, Φ_c est plus élevé et plus

proche du seuil de percolation géométrique (qui est au environ de 10%). La fraction de polymère immobilisé est moins importante dans ce système (la quantité de polymère lié est également plus faible) et l'existence de ponts vitreux paraît moins évidente à la vue du comportement mécanique des nanocomposites. Néanmoins, le faible renforcement mesuré (qui reste supérieur au renforcement hydrodynamique) peut s'expliquer par la présence de zones vitreuses au voisinage des charges. L'effet observé dans la matrice PMMA semble donc être le même que dans la matrice PS mais de manière moins marquée.

Alors que les effets de connectivité indirecte sont plus faibles, les valeurs de T_g (détaillées en annexe D) indiquent un décalage positif plus important dans la matrice PMMA : il atteint 13°C à 20%v/v mais reste nul à 5%.

Effet de taille. La figure 6.2 présente les facteurs de renforcement (obtenus en DMA) des systèmes Nissan (à gauche) et Ludox TM-40 (à droite) en fonction de la nature de la matrice.

Nous nous intéressons ici à la région des faibles fractions volumiques de cette figure ($< 5\%v/v$). Le renforcement est toujours plus élevé dans la matrice PS : pour les systèmes Nissan, le renforcement est de 3.35 à 5%v/v dans le PS contre 1.78 dans le PMMA et pour les systèmes TM-40, il est de 4.34 pour le PS et 1.6 pour le PMMA. Le type de charges (Nissan ou Ludox) n'influence pas ce renforcement mais la dimension fractale des agrégats formés semble influencer : elle est toujours plus élevée dans la matrice PS, là où le renforcement est le plus important. Ceci est en accord avec Vilgis⁵⁹ qui a prédit que l'aspect fractal des agrégats et la rugosité de surface augmentaient le potentiel d'interaction avec le polymère et, par conséquent, le renforcement.

6.2 Rôle des réorganisations aux fortes déformations

Dans cette partie, nous chercherons à comprendre le comportement mécanique des nanocomposites au cours d'une forte déformation en fonction de la fraction volumique en charges et de la taille des particules primaires. L'évolution de la structure des charges et de la conformation des chaînes permet d'avoir accès au champ de déformations et aux réorganisations locales sous élongation. Nos résultats seront discutés au regard des différents mécanismes rencontrés dans la littérature : déstructuration du réseau de charges, rupture de ponts vitreux, ou désorption des chaînes.

6.2.1 Rappel du comportement mécanique des nanocomposites aux fortes déformations

Au chapitre 3 nous avons observé différents comportements aux fortes déformations suivant la nature de la matrice et la taille des particules primaires. La figure 6.12 présente les courbes contrainte/déformation pour des nanocomposites Nissan à base de PS (à gauche) et de PMMA (à droite) pour une vitesse de sollicitation de 0.005 s^{-1} et une température de $T_g + 20^\circ\text{C}$.

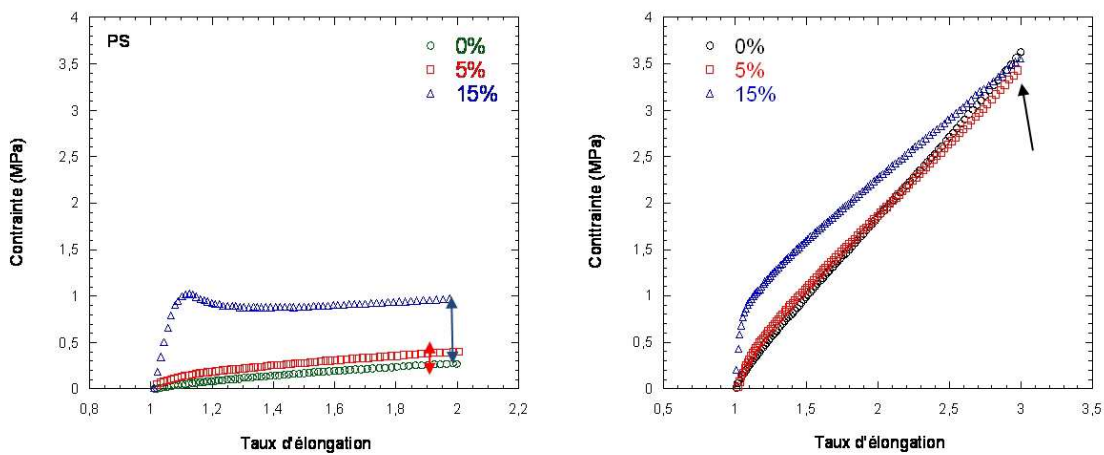


Figure 6.12 – Comparaison du comportement mécanique aux fortes déformations de nanocomposites **Nissan/PS** (à gauche) et **Nissan/PMMA** (à droite). Les résultats ont été obtenus par traction uniaxiale à $T_g + 20^\circ\text{C}$ et une vitesse de déformation de 0.005 s^{-1} (voir chapitre 3). Les courbes sont à la même échelle sur l'axe des ordonnées pour une meilleure comparaison.

La différence entre ces deux systèmes est clairement visible aux fortes déformations. Dans le cas du PS, la contrainte est d'autant plus forte que le taux de charges est élevé. L'effet du taux de charge est, pour 5%v/v, un décalage d'un facteur constant mais l'évolution de la contrainte est ensuite identique à celle du polymère non chargée : les courbes sont parallèles entre elles aux fortes élongation. A 15%v/v, ce décalage est si important qu'il mène à un maximum, mais après résorption à plus grande déformation, le parallélisme réapparaît. Cet effet parallèle se retrouve pour différentes vitesses de sollicitation (de 0.001 à 0.01 s^{-1}) et pour différentes masses molaires (voir chapitre 3).

Dans la matrice PMMA (figure 6.12 à droite), le comportement est déjà différent en l'absence de charges : la contrainte à $\lambda=2$ est six fois plus forte que celle du PS. Ceci peut être rapproché du temps terminal beaucoup plus long observé en cisaillement oscillatoire (figure 6.11 à droite). C'est en effet le produit $\frac{d\lambda}{dt} \cdot \tau_{ter}$ qui joue sur l'état de déformation de la chaîne donc sur la contrainte. L'ajout de charges entraîne également un décalage de valeur très proche de celle du PS mais plus faible en valeur relative et crée, aux fortes élongations,

un retour à une valeur de contrainte équivalente à celle sans charges. Néanmoins, pour des vitesses de déformation élevées (0.01 s^{-1}), les courbes deviennent parallèles entre elles : le décalage (ou parallélisme) apparaît aux fortes déformations.

Nous avons également des résultats avec des charges différentes (dans une matrice PMMA). La figure 6.13 présente les différences suivant le type de charge utilisé (Nissan, LS ou TM-40) dans une matrice PMMA pour deux taux de charges (5% à gauche et 20% à droite). Les silices Ludox mènent à des différences faibles mais nous retrouvons l'effet de parallélisme avec les courbes de la matrice pure (figure 6.13), particulièrement visible à 20%v/v (flèche (2)).

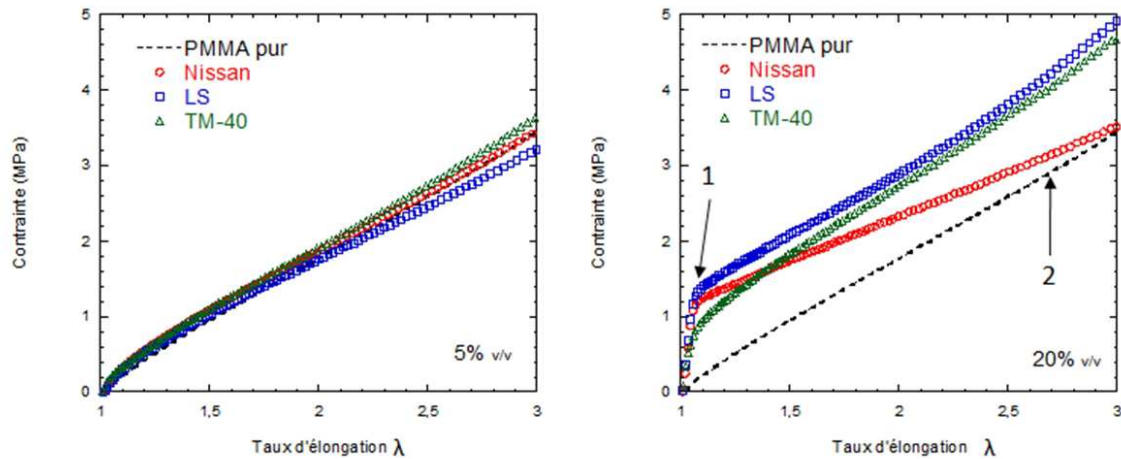


Figure 6.13 – Comparaison des courbes contrainte/déformation des nanocomposites constitués de charges différentes : Nissan, Ludox LS et Ludox TM-40 pour deux fractions volumiques en silice : 5% (à gauche) et 20% (à droite). Les traits pointillés correspondent au comportement du PMMA non chargé. Les résultats ont été obtenus par traction uniaxiale à $T_g + 20^\circ\text{C}$ et une vitesse de déformation de 0.005 s^{-1} .

Dans la littérature, les mécanismes proposés pour expliquer ces phénomènes de perte de module sont la **désorption des chaînes à la surface des charges**¹⁵⁶, la **rupture des ponts vitreux suivie de réorganisations dynamiques** ou les **réorganisations spatiales des charges**. Nous allons particulièrement nous intéresser à ce dernier point car l'analyse des courbes DXPA et DNPA du chapitre 5 nous permet de suivre l'évolution de la structure des charges et de la conformation des chaînes sous fortes déformations. Nous allons essayer de les relier à ce que l'on pourrait observer en terme de déplacement des charges dans leur structure.

[156] Chen, J.; Zhang, L. X.; Cheng, J. J. *Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11481–11488

6.2.2 Non affinité du déplacement des charges et déformation résiduelle

6.2.2.1 Influence de la fraction volumique

Les figures de diffusion 2D obtenues en DXPA mettent en évidence le passage d'une figure isotrope circulaire à une figure anisotrope en forme de papillon (avec ou sans les quatres spots) du à des réarrangements non-affines des charges au cours de la déformations.

Nous nous intéressons ici au caractère affine ou non du système Nissan/PMMA soumis à différentes déformations macroscopiques et tenterons de le relier au comportement mécanique observé. L'évolution de la position du pic de corrélation en fonction du taux d'élongation nous renseigne sur le caractère de la non-affinité en fonction de la fraction volumique. Cette non-affinité n'est observée qu'aux faibles déformations en direction parallèle. En effet, comme illustré en figure 6.14 (à gauche), plus le taux de charges est élevé plus la déformation est proche de l'afine. En direction perpendiculaire, la déformation reste affine à toutes les concentrations.

Un deuxième effet intéressant, visible toujours en figure 6.14, est que la position q^* atteinte à $\lambda=3$ est **identique** quelque soit le taux de charge. Le système se stabilise à une distance caractéristique étirée maximale.

Les résultats montrent donc que la non-affinité dépend de la connectivité entre les charges et de la direction de l'étirement : un système **fortement connecté** (comme le 20%) présente **moins de perte d'affinité** (en direction parallèle).

Long et al.¹⁵⁷ ont proposé des simulations numériques qui aboutissent aux mêmes observations. Ils ont montré que des systèmes moins connectés favorisaient le désordre donc les réponses non-affines : la non-affinité est alors fonction décroissante de la connectivité. Le mécanisme proposé est le suivant : les charges créent des barrières d'énergie et tendent à empêcher la formation de contraintes topologiques locales : les déformations affines sont ainsi favorisées aux fortes fractions volumiques. Leurs simulations sont confirmées par nos résultats expérimentaux. Duprès et al.¹⁵⁸ ont montré que le renforcement était d'autant plus élevé que les inhomogénéités de contraintes (ou de déformations) étaient importantes. En d'autres termes, le renforcement mécanique est corrélé au niveau de contrainte locale et ces contraintes locales dépendent des réorganisations non-affines ayant lieu dans le système. Leur approche se vérifie dans notre cas.

La variation de q^* peut être comparée à celle du renforcement : la figure 6.14 (à droite)

[157] Long, D. ; Sotta, P. *Macromolecules* **2006**, 39, 6282–6297

[158] Duprès, S. ; Long, D. ; Albouy, P. A. ; Sotta, P. *Macromolecules* **2009**, 42, 2634–2644

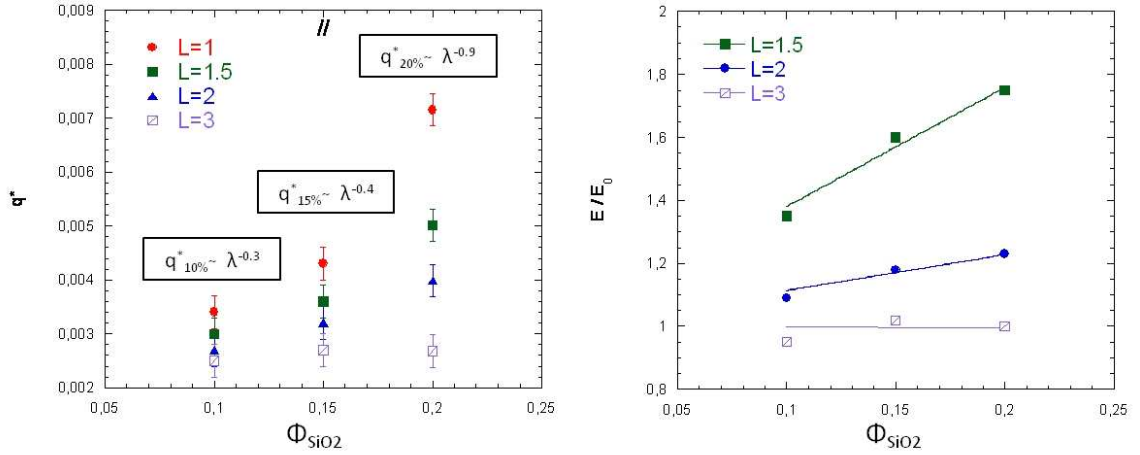


Figure 6.14 – A gauche, évolution la position du pic de corrélation en fonction de la fraction volumique pour différents taux d'élongation ($\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 3$). Nous rappelons, pour chaque concentration, l'évolution de q^* avec le taux d'élongation λ . A droite, facteur de renforcement en fonction de la fraction volumique à $\lambda = 1.5$, $\lambda = 2$ et $\lambda = 3$.

montre qu'il diminue lorsque le taux d'élongation λ passe de 1 à 3 et tend vers une valeur identique, égale à 1, quelque soit le taux de charge. La contrainte des systèmes chargés rejoint celle de la matrice non chargée. Dans ce cas, le renforcement semble donc se corrélérer à la distribution en tailles des systèmes en direction parallèle. A haute concentration en silice (à partir de 10%v/v), la distribution en taille tend à s'homogénéiser et à être centrée autour d'une même valeur, ce qui diminue les contraintes topologiques locales comme définies par Long et al..

6.2.2.2 Effet de taille et influence de la nature de la matrice

Influence de la nature de la matrice. Nous avons constaté d'importantes différences dans les courbes de contrainte entre les systèmes Nissan/PS et Nissan/PMMA. Il faut néanmoins tenir compte des différences déjà présentes pour les matrices pures. L'effet de contrainte additive apportée par les charges est, en valeur relative, plus faible dans la matrice PMMA. Dans cette dernière, l'élongation maximale ($\lambda=3$) permet d'observer la disparition complète de l'effet de renforcement.

Les réorganisations spatiales n'expliquent pas toutes les différences entre les systèmes Nissan/PS et Nissan/PMMA. La distribution en taille est la même (la position et la largeur du pic sont presque similaires dans les deux cas) et les évolutions de structure des charges sous déformation sont également proches. Il semble néanmoins que le renforcement soit plus faible dans la matrice PMMA : ceci pourrait se rattacher à une plus faible interaction

charge/polymère, en accord avec les mesures de polymère lié.

L'existence de ponts vitreux pourrait expliquer ces comportements. Lors d'une forte déformation, on tend à casser ou fondre les ponts vitreux et l'évolution de la contrainte devient plus faible : des réarrangements dynamiques des ponts vitreux couplés à des réorganisations non affines des charges peuvent ainsi expliquer le comportement observé.

N'oublions pas également que nous sommes dans des conditions expérimentales précises : la vitesse de déformation est de 0.005 s^{-1} et la température d'étirement est à $T_g + 20^\circ\text{C}$. Ces conditions vont fixer les temps caractéristiques de relaxation et donc l'état dynamique des zones vitreuses dans chaque matrice. Dans le cas de la matrice PS, le parallélisme des courbes est conservé quelque soit la vitesse de sollicitation, ce qui laisse à penser que les ponts vitreux restent vitreux sur une large gamme de temps (ou de température). Dans le cas de la matrice PMMA, le fait que le décalage de la contrainte soit toujours présent aux fortes déformations n'est observé qu'à forte vitesse de sollicitation (0.01 s^{-1}), c'est à dire pour des temps caractéristiques de la déformation plus courts, donc si ponts vitreux il y a, ceux-ci seraient plus faibles dans cette matrice.

Dupres et al. interprètent leurs relaxations à contrainte imposée par des mécanismes de ruptures de ponts vitreux¹⁵⁹. La cassure des ponts vitreux est un processus lent nécessitant des temps assez longs. Une vitesse de déformation lente laisse le temps au système de casser ses ponts vitreux et de réorganiser la structure des charges entraînant ainsi une diminution forte de la contrainte locale et donc une perte du décalage à la vitesse de déformation lente. Dans notre cas, ce phénomène peut expliquer le comportement observé dans la matrice PMMA. Dans la matrice PS, le décalage est toujours présent même à faible vitesse de déformation, ce qui suggère que les processus de ruptures de ponts vitreux sont beaucoup plus longs dans cette matrice.

Influence du type de charge. L'influence de la charge dépend beaucoup du régime de concentration en silice.

Aux faibles fractions volumiques, les courbes contrainte/déformation se superposent pour les différentes charges : le renforcement est identique. Ceci est en accord avec le fait que les agrégats formés sont très comparables en taille et en dimension fractale. Les réorganisations à haute déformation sont similaires et restent faibles.

Aux fortes fractions volumiques, le renforcement est plus élevé pour les Ludox. Au chapitre 2, nous avons vu que ces systèmes présentaient un pic entre agrégats beaucoup plus large, donc une distribution en taille de maille plus large propice aux réarrangements. De

[159] Dupres, S. Ph.D. thesis, Université de Paris Sud, 2006

plus, à l'état étiré (chapitre 5), nous avons mis en évidence une nouvelle corrélation inter-particules dans la direction parallèle à l'étirement (qui se traduit par l'apparition d'un pic de corrélation) signe de réorganisations non-affines importantes dans ces systèmes. Une nouvelle distance, plus courte que la valeur affine apparaît, et on peut donc imaginer que la contrainte locale peut fluctuer plus fortement dans ce cas.

6.2.2.3 Déformation résiduelle

Au chapitre 3, nous avons identifié des phénomènes de plasticité où la contrainte, après un premier cycle de déformation, revient à une valeur nulle pour un taux d'élongation supérieur à 1 : une déformation résiduelle est présente dans nos échantillons. Les processus responsables de ce phénomène sont encore mal compris mais les réorganisations des charges lors de la déformation semblent être le mécanisme prédominant. Les expériences en DXPA ont montré que les figures de diffusion avant et après déformation lors d'un retour à contrainte nulle sont différentes. La figure 6.15 montre ces clichés 2D (à gauche et au centre). La figure à $\lambda = 2$ est anisotrope en forme de papillon (non montrée sur la figure 6.15) et est clairement anisotrope après un premier cycle : des réarrangements structuraux se sont produits et ces réorganisations sont directement liées à la plasticité mise en évidence par les cycles de contrainte/déformation.

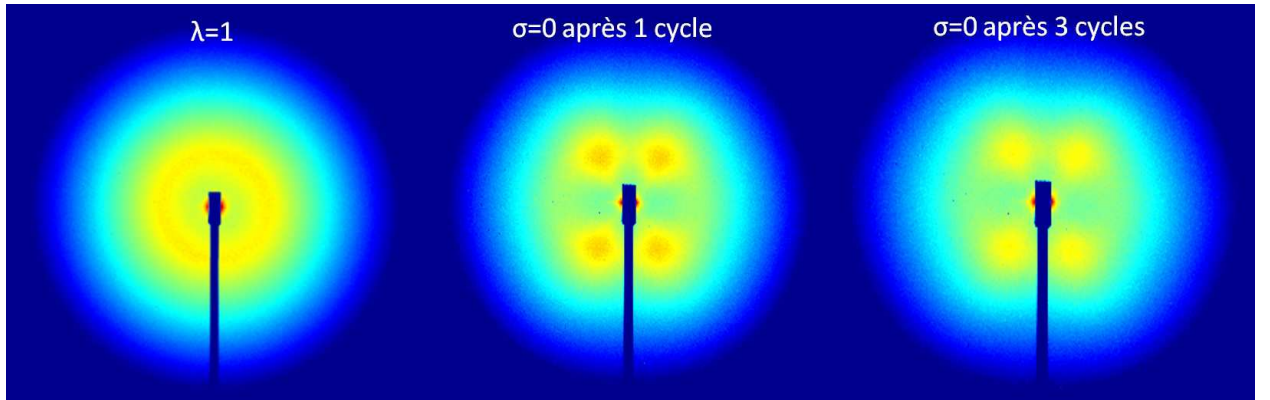


Figure 6.15 – Figures de diffusion 2D obtenues en DXPA pour différents cycles de déformation pour un nanocomposite **Nissan/PMMA** chargé à 20%v/v. A gauche, $\lambda = 1$. Au centre, retour à contrainte nulle après un cycle. A droite, retour à contrainte nulle après 3 cycles.

Nous avons également observé que les figures sont identiques après 3 cycles (figure 6.15 à droite), de même que les courbes contrainte/déformation (à noter que les quatre spots apparaissent moins intenses au bout de trois cycles). Ceci signifie que les phénomènes, lors de la première déformation, sont irréversibles et qu'ils n'interviennent plus lors des cycles suivants. Cet effet de plasticité est d'autant plus marqué que le taux de charge est élevé : le module d'Young à 20%v/v en silice chute d'un facteur 2.9 après un premier cycle et garde la

même valeur ensuite, alors qu'à 5%, celui reste constant quelque soit le cycle. **La rupture du réseau de charges suivie d'un réarrangement** peuvent expliquer ce résultat : elle a lieu de manière irréversible à la première déformation et ne se peut se reproduire par la suite (car le réseau ne se reforme pas complètement lors du retour).

Long et al. ont étudié la relaxation et les déformations résiduelles des systèmes chargés après déformations¹⁶⁰. Deux mécanismes sont proposés. Tout d'abord, aux fortes fractions volumiques, les charges créent des barrières d'énergie et tendent à empêcher la formation de contraintes topologiques locales : les déformations affines sont favorisées. Ensuite, une fois la barrière d'énergie franchie, il devient difficile de retourner à l'état initial favorisant ainsi les déformations résiduelles, qui seront d'autant plus importantes que le taux de charges est élevé. Ces simulations semblent en accord avec nos observations.

En conclusion, les réarrangements non-affines des charges contribuent au renforcement observé dans nos systèmes nanocomposites. Néanmoins, ces réorganisations structurales n'expliquent pas certains résultats et il semble nécessaire de considérer, en plus, des réorganisations dynamiques comme la rupture de ponts vitreux.

6.2.3 Homogénéité de la déformation des chaînes

L'existence d'hétérogénéités de contraintes ou de déformations laisse à supposer que les chaînes présentent également des inhomogénéités de déformations. Sur ce point, la littérature est partagée. Wertermann et al.¹¹² ont mis en évidence une non affinité de la déformation des chaînes avec, dans le même temps, une déformation affine des charges. Ces inhomogénéités de déformation dépendent de la distance à la charge et de la nature des interactions entre les charges et le polymère. Au contraire, Botti et al.¹¹³ ont étudié la déformation des charges et aboutissent à la conclusion que la déformation macroscopique n'affecte pas les chaînes proches de la surface des charges. Plus récemment, Duprès et al.¹⁵⁸ ont mesuré, par RMN, des distributions locales de déformations en accord avec des simulations effectuées sur des élastomères chargés de noirs de carbone : 60% des chaînes se déforment de manière affine, 33% se déforment 4 à 5 fois plus et 7% ne subissent qu'une très faible déformation. Lapra et al.¹¹⁵ ont pu montrer l'existence d'une orientation moléculaire induite par la traction où les chaînes courtes fortement étirées ne répondent plus à la statistique gaussienne. Ils ont

[160] Long, D. ; Sotta, P. *Rheol Acta* **2007**, 46, 1029–1044

[112] Westermann, S. ; Kreitschmann, M. ; Pyckhout-Hintzen, W. ; Richter, D. ; Straube, E. ; Farago, B. ; Goerigk, G. *Macromolecules* **1999**, 32, 5793–5802

[113] Botti, A. ; Pyckhout-Hintzen, W. ; Richter, D. ; Urban, V. ; Straube, E. *J. Chem. Phys* **2006**, 124, 174908

[115] Lapra, A. ; Clément, E. ; Bokobza, L. ; Monnerie, L. *Rubber Chemistry and technology* **2003**, 76, 60–81

également observé que le champ de déformation est très hétérogène et qu'il dépend de la concentration locale en charge et que localement les chaînes sont très déformées lorsque la distance inter-agrégat est très courte.

Dans notre cas, les chaînes ne sont pas réticulées mais plus ou moins enchevêtrées selon la masse molaire : elles apparaissent logiquement plus relaxées pour une masse de 138 000 que pour celle à 315 000 g.mol⁻¹, ce dernier cas menant à une déformation quasi-affine des plus grandes distances accessibles (ici le rayon de giration). Mais, dans tous les cas, l'étude de la conformation des chaînes étirées par DNPA a montré très clairement **qu'elles se déformaient de manière identique quelque soit le taux de charges**. Notre observation montre que la fraction de chaînes très déformées ou très peu déformées est **faible** (< 5%v/v). La fraction volumique totale de zones de connectivité responsables de l'accroissement de contrainte, que les chaînes y soient très fortement déformées ou, au contraire, pas du tout, est très faible. Par conséquent, bien que la contrainte soit plus élevée dans le système chargé, nous ne mesurons pas de différences dans la déformation des chaînes par rapport à la référence non chargée. Le renforcement peut alors être relié aux déplacements non-affines des charges ou à une contribution purement visqueuse du polymère à la contrainte provenant du frottement entre chaînes. L'augmentation de la contrainte visqueuse peut s'expliquer soit par un accroissement local du gradient de déformation soit par l'augmentation de la viscosité liée à la présence de ponts vitreux.

6.3 Conclusions

Nous avons discuté les résultats en fonction du taux de déformations.

Aux faibles déformations :

- Aux fortes fractions volumiques en silice, la brusque augmentation du renforcement est directement relié à l'apparition d'un réseau de charges connectées.
- Aux faibles fractions volumiques, nous observons une transition de connectivité indirecte visible par l'apparition de temps longs (Ares et DMA) et un comportement voisin d'un point de gel. Le point frappant est la grande distance entre les agrégats qui suggère des zones de connectivités indirectes à longues distances impliquant un grand nombre de chaînes.

Aux fortes déformations,

- nous avons relié le comportement mécanique au suivi du réarrangement de la structure des charges. Aux faibles fractions volumiques, la réponse mécanique est identique quelque soit les agrégats. Aux fortes concentrations, les distributions de distances et les réorganisations spatiales des charges peuvent expliquer le comportement mécanique

aux fortes déformations : plus le système est hétérogène en taille plus il présente des inhomogénéités de contraintes et de déformations qui font que le renforcement est plus élevé.

- sur les courbes contrainte/déformation, tout se passe comme si la contribution du réseau se stabilisait à une certaine valeur à faible λ , et s’y ajoutait ensuite une contribution des chaînes identique à celle de la matrice.
- Une exception (Nissan/PMMA) montre une perte de la contribution du réseau aux fortes déformations. Les mécanismes de rupture de ponts vitreux peuvent expliquer les différences observées en fonction de la vitesse de sollicitation d’une part, et entre les matrices PS et PMMA d’autre part.
- nous avons également suivi la déformation des chaînes polymère. Les chaînes se déforment de la même manière avec ou sans charges et la quantité de polymère responsable de la connectivité indirecte semble donc être faible.

CONCLUSION

Conclusions générales

Bilan du travail effectué

Au cours de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'étude du renforcement dans des nanocomposites silice/polymère en étudiant l'influence de la structuration des charges dans la matrice polymère, la conformation des chaînes en présence de charges et leurs évolutions respectives sous déformation. L'objectif de cette étude était de comprendre l'origine du renforcement par une connaissance fine de l'arrangement spatial des charges dans la matrice.

Le point de départ a été de synthétiser un système modèle simple qui nous permette d'étudier séparément la contribution structurale et la contribution dynamique (effet d'interface) sur les propriétés mécaniques des matériaux. En optimisant les conditions de préparation des nanocomposites, nous avons pu préparer, de manière reproductible, des systèmes à partir desquels nous avons pu faire varier plusieurs paramètres comme la nature du polymère ou la taille des nanoparticules.

Un soin particulier a été apporté à la caractérisation structurale de nos échantillons. Nous sommes convaincus qu'une connaissance précise de l'arrangement spatial des charges dans la matrice polymère est un pré-requis nécessaire pour étudier le renforcement. Dans cette optique, nous avons utilisé plusieurs techniques complémentaires afin de sonder la structure sur plusieurs échelles de tailles : des techniques de diffusion aux petits angles (DXPA et DNPA), pour l'étude à l'échelle locale, ont été couplées à des images obtenues en microscopie électronique en transmission (MET). De même, nous avons cherché à comprendre l'influence des charges sur la conformation des chaînes polymères par DNPA. La combinaison de ces différentes techniques nous ont permis de comprendre la structuration des charges et des chaînes dans nos nanocomposites en fonction de la fraction volumique, de la nature du polymère et de la taille des particules primaires.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés mécaniques dans une large gamme de déformation, dans le régime linéaire et non-linéaire en fonction de la fraction volumique en silice,

de la nature de la matrice et de la taille des particules primaires. Nos résultats couvrent deux matrices et trois types de charges d'une façon globalement cohérente, à quelques différences dont la plupart sont expliquables.

De ce travail deux grands points sont apparus.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence le **comportement de réarrangement en étirement non linéaire** (des faibles aux fortes déformations) :

- il apparaît une très forte contrainte initiale, liée directement au taux de charge (plus la maille du réseau est petite, plus la connectivité et le renforcement sont importants), et en accord avec d'autres mesures en régime linéaire (ARES, DMA)
- puis la croissance de la contrainte rejoint **un taux identique à la matrice**
- et ceci est observé à plusieurs gradients de vitesse de déformation (influençant la contrainte provenant des chaînes mais pas la contribution des charges)

La contribution des charges se stabilise donc à une certaine valeur.

Ceci se relie bien :

- au fait que **la majorité des chaînes est déformée exactement comme dans la matrice**
- à la **réorganisation des charges**, suivie en DXPA, et aussi par TEM. Cette importante source d'informations reste à exploiter pour mieux comprendre et modéliser ces réarrangements et la contrainte
- à **l'irréversibilité de ces effets de réseau** aux temps étudiés. Lors du retour à déformation nulle (recouvrance), le réarrangement des charges reste anisotrope, alors que les chaînes sont isotropes. Lors d'un deuxième étirement, la contrainte due aux charges est perdue (celle due aux chaînes ne varie pas)

En résumé, tout se passe comme si deux contributions évoluent en parallèle, de façon quasi additive :

- Celle de la majorité des chaînes, soumises à la même déformation que dans la matrice.
- Celle du réseau, qui se réarrange avec la déformation, de manière irréversible et impliquant peu de chaînes.

L'autre résultat important est **la transition de connectivité en mécanique et en structure**. Nous obtenons ici des résultats intéressants mais délicats à discuter. Si le comportement aux fortes concentrations en silice s'accorde bien avec une connectivité directe charge/charge, il est frappant de constater que des effets de renforcement très nets sont observés dès des taux de charges beaucoup plus bas ($< 5\%$), aussi bien en régime linéaire qu'en non linéaire.

Ceci prend l'allure d'une pré-transition de type sol/gel (ou liquide/solide). A ces taux de silice, la connectivité directe n'est pas visible si l'on observe la structure.

- La DXPA donne des renseignements statistiques sur la taille des agrégats, trop petits pour être connectés.
- La MET est parfaitement en accord et ne permet pas de faire état d’une connectivité directe.

Nous pouvons confronter ses résultats avec une description théorique. Nous pouvons proposer deux approches :

- une minorité de chaînes fortement impliquées, subissant des conditions de déformation extrêmement forte et jouant ainsi le rôle de transmetteur
- une certaine partie des chaînes (à nouveau une minorité semble-t-il) est soumise à des effets de ralentissement dynamique, allant jusqu’à l’existence de ponts vitreux, qui sont capables de céder sous contrainte. Il existe un certain nombre de caractéristiques dans nos résultats proches de ceux prédits par les théories correspondantes, que ce soit pour la connectivité indirecte que pour le réarrangement à contrainte constante. Il existe aussi un certain nombre de contradictions, certaines peuvent s’expliquer par une minorité de chaînes impliquées (comme l’absence d’effet global fort sur la T_g). D’autres sont plus fortes : le renforcement prétransitionnel (ou de connectivité indirecte) respecte la superposition temps/température sur une large gamme de température (de $T_g+20^\circ\text{C}$ à $T_g+140^\circ\text{C}$).

Perspectives

Certaines études sont envisageables pour compléter ces résultats.

Tout d’abord, une comparaison plus détaillée avec les travaux de thèse de Chloé Chevigny¹⁶¹ sur des nanocomposites constitués de particules de silice gréées permettra une vision renforcée des différents résultats. Ensuite, l’utilisation de la MET à trois dimensions, par microtomographie, serait possible sur nos échantillons (avec la collaboration de Florent Dalmas), et permettrait d’éliminer définitivement certains artefacts pour confirmer la connectivité.

L’existence de modifications dynamiques au sein de nos échantillons (soupçonnés, comme les ponts vitreux) amène à étudier plus en détail la dynamique des chaînes en présence de charges. Des études par RMN analogues à celles effectuées par Sotta et al. restent à adapter à nos échantillons, à plus haute température. Des mesures de spin-echo neutronique couplées à des mesures en temps de vol sont indiquées pour mesurer les temps caractéristiques sur une large gamme d’échelle de temps et d’espace. Quelques mesures ont été effectuées sur le

[161] Chevigny, C. Ph.D. thesis, Université de Paris Sud-Orsay, 2009

spectromètre MUSES du LLB sur des nanocomposites Nissan/PMMA et ont permis de tester la validité d'une telle mesure sur des polymères chargés. Maintenant, des expériences plus poussées pourront permettre de connaître la dynamique des chaînes sur plusieurs échelles de taille au dessus de sa température de transition vitreuse, là où le renforcement est important. Des expériences sur le PMMA non chargé¹⁶² montrent qu'une étude complète (en utilisant des techniques complémentaires) serait très intéressante.

Des mesures complémentaires en DNPA sur la conformation des chaînes étirés seraient intéressantes sur des échantillons étirés à des températures ($T_g+5^\circ\text{C}$, $T_g+10^\circ\text{C}$...) et à des vitesses de déformations différentes. Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes toujours placés dans les mêmes conditions, à savoir une température à $T_g+20^\circ\text{C}$ et une gamme de gradient limitée. Ces changements de conditions expérimentales permettraient d'accentuer les couches vitreuses si elles sont présentes et d'identifier des inhomogénéités (ou non) de déformations des chaînes.

Enfin, un travail important reste à accomplir pour comprendre les figures de diffusion anisotropes observées lors des mesures DXPA. Des simulations numériques, reprenant l'ensemble des cas possibles, permettraient d'y voir plus clair en cherchant à reproduire nos données expérimentales. De précédentes études⁹⁶ ont permis de mieux comprendre l'origine des figures *papillon* et l'apparition des *spots*. Des simulations numériques de la contrainte seraient bien sûr très importantes et il serait intéressant de combiner les deux approches au sein d'un même travail.

[162] Genix, A. C. ; Arbe, A. ; Alvarez, F. ; Colmenero, J. ; Farago, B. ; Wischnewski, A. ; Richter, D. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6260–6272

[96] Oberdisse, J. ; Rharbi, Y. ; Boué, F. *Computational and theoretical polymer science* **2000**, *10*, 207–217

ANNEXES

Annexe A

Techniques de diffusion aux petits angles

Les techniques de diffusion du rayonnement sont particulièrement adaptées pour étudier l'organisation spatiale des charges et la conformation des chaînes polymère dans les nanocomposites pour déterminer, d'une part, la forme des agrégats et leur interaction et d'autre part le facteur de forme d'une chaîne. Cette annexe présentera les techniques de diffusion des neutrons et des rayons X aux petits angles.

A.1 La diffusion des neutrons aux petits angles DNPA

Nous allons décrire dans cette partie le principe de la technique, le déroulement d'une expérience et le traitement des données.

A.1.1 Le neutron et l'interaction neutron/matière

Le neutron, à la fois une particule et une onde (dualité onde-corpuscule), est défini par sa longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{A.1})$$

où h est la constante de Planck, $m = 1.675 \cdot 10^{-24} g$ est la masse du neutron et v sa vitesse. Le neutron est également défini par son énergie cinétique :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} \quad (\text{A.2})$$

où $\hbar = h/(2\pi)$ est la constante réduite de Planck.

Dans un réacteur, différentes sources produisent des neutrons de différentes énergies. Les neutrons couramment utilisés en matière molle sont des neutrons dits *froids* car produits par une source froide et leurs longueurs d'onde sont typiquement comprises entre 3Å et 20Å et d'énergies du meV.

Un faisceau de neutrons monochromatique de longueur d'onde λ est considéré comme une onde plane dont la fonction de propagation peut s'écrire de la forme suivante :

$$\Psi = e^{i(kz-2\pi.\nu.t)} \quad (\text{A.3})$$

où ν est la fréquence de l'onde. Lorsque cette onde interagit avec un atome de l'échantillon, elle est diffusée dans toutes les directions. Cette onde diffusée est sphérique et de même longueur d'onde λ que l'onde incidente (car on supposera la diffusion élastique) et sa fonction d'onde est définie par :

$$\Psi' = -\frac{b}{r}e^{i(k'z-2\pi.\nu.t)} \quad (\text{A.4})$$

La probabilité que le neutron soit diffusé est proportionnelle à la section efficace de diffusion σ qui caractérise la portée des interactions entre le neutron et l'atome. La section efficace de diffusion est définie par :

$$\sigma = 4\pi.b^2 \quad (\text{A.5})$$

avec b la longueur de diffusion de l'atome (en cm) et dépend de l'isotope.

Le nombre de neutrons diffusé $I(q)$ par l'échantillon ayant reçu un flux incident $\phi(\lambda)$ sur une surface S située à une distance d (soit un angle solide $\Delta\Omega=S/d^2$) est défini par :

$$I(q) = \phi(\lambda) \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega \quad (\text{A.6})$$

où $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est la section efficace de diffusion différentielle de diffusion. En la divisant par le volume V , elle devient homogène à l'inverse d'une longueur (en cm^{-1}). Ainsi, dans le cas d'objets centrosymétriques au sein d'un solvant (ou d'une matrice), l'intensité diffusée s'exprime de la façon suivante :

$$I(q) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Phi \Delta\rho^2 P(q) S(q) \quad (\text{A.7})$$

où Φ est la fraction volumique en objets diffusants, $\Delta\rho^2$ est le terme de contraste entre le soluté et le solvant, $P(q)$ est le facteur de forme de l'objet et $S(q)$ est le facteur de structure. Le facteur de forme $P(q)$ rend compte de la forme d'un objet et il existe différentes expressions du facteur de forme selon l'objet considéré (sphère dure, chaîne gaussienne ou à volume

exclu,...). Le facteur de structure $S(q)$ permet de caractériser l'état de dispersion des objets dans le milieu où ils se trouvent. Il permet de connaître l'état d'agrégation ou de répulsion ainsi que l'intensité des interactions. En régime dilué, il est pris égal à 1, ce qui permet de mesurer directement le facteur de forme.

L'ensemble du formalisme et du principe de la diffusion des neutrons aux petits angles a été développé précédemment en détail dans différents ouvrages^{163,164}.

A.1.2 Les mesures

Voyons maintenant comment se déroule une mesure en pratique¹⁶⁵. Un faisceau de neutrons monochromatique de longueur d'onde λ et collimaté est envoyé sur un échantillon. Les neutrons diffusés dans toutes les directions sont mesurés par un détecteur en fonction de leur angle de diffusion θ , on mesure ainsi la variation de l'intensité diffusée en fonction de cet angle θ . La figure A.1 présente un schéma de principe d'un appareil de diffusion aux petits angles¹⁶⁶. Un spectromètre est constitué d'un guide à neutrons qui acheminent les neutrons jusqu'à l'appareil, d'un sélecteur qui fixe la longueur d'onde choisie par l'expérimentateur, d'un système de collimation et d'un détecteur. Les détecteurs sont soit un croisement de fils horizontaux et verticaux (détecteurs XY), soit des anneaux (détecteur centré). Ces détecteurs sont dans une atmosphère de BF_3 , gaz qui permet de capter les neutrons et de réémettre un gamma qui va créer une différence de potentiel entre les fils et donc être détecté.

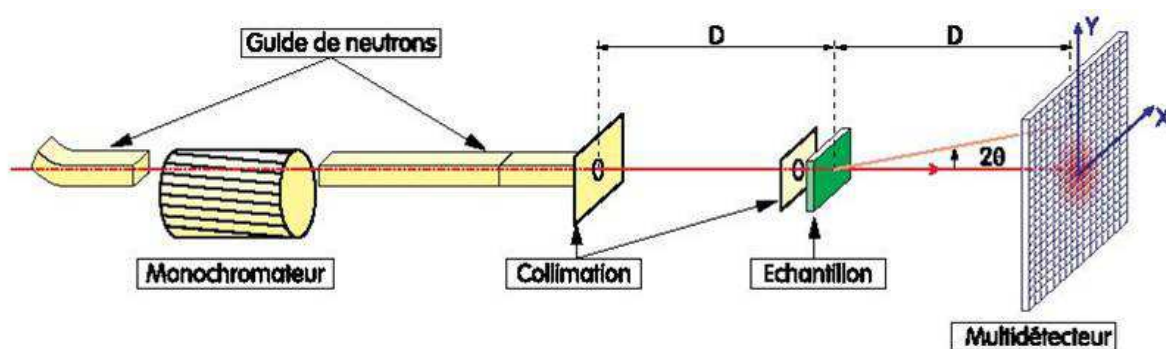


Figure A.1 – Schéma d'un spectromètre de diffusion aux petits angles.

L'intensité diffusée dans une direction donnée par le vecteur de diffusion \vec{q} :

[163] Lindner, P. ; Zemb, T. *Neutrons, X-rays and light : scattering methods applied to soft condensed matter* ; North Holland Delta Series, 2002

[164] Rawiso, M. *Journal de Physique IV* **1999**, 9, 147–195

[165] Lairez, D. *Journal de Physique IV* **2003**, 103, 253–290

[166] [http ://www-llb.cea.fr](http://www-llb.cea.fr)

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (\text{A.8})$$

où \vec{k}_d et \vec{k}_i sont respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé.

Le paramètre important est en fait le module du vecteur de diffusion défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{A.9})$$

Ce vecteur de diffusion va permettre de regrouper sur une même courbe les données obtenues pour un couple (λ, θ) . Pour faire varier les valeurs de q , il est possible de changer la distance échantillon/détecteur ou la longueur d'onde. Les longueurs d'onde accessibles sont comprises entre 4\AA et 25\AA et les distances sont comprises entre 1m et 7m, et pouvant aller jusqu'à 40m (sur D11 à l'ILL). Ainsi, la gamme en q est de $1.10^{-3}\text{\AA}^{-1} < q < 0.5\text{\AA}^{-1}$. Pour couvrir une gamme en q la plus large possible il est nécessaire de faire plusieurs configurations, c'est à dire de varier plusieurs fois le couple longueur d'onde/distance. Dans ces conditions, il est alors possible :

- d'étudier des objets de taille $R \approx 1/q$, c'est à dire comprise entre 10 et 1000\AA
- de connaître l'organisation des objets entre eux et de définir des distances caractéristiques d telles que $q = (2\pi/d)$

Pour cette étude nous avons utilisé les spectromètres PAXY, PAXE et PACE du LLB à trois configurations et le spectromètre D11 de l'ILL en utilisant quatre configurations.

A.1.3 Le traitement des données

Une fois la mesure effectuée, certaines contributions parasites doivent être soustraites à l'intensité brute afin d'obtenir la mesure finale. Il faut soustraire la cellule utilisée (en quartz) dans le cas d'échantillon liquide, ou le faisceau direct dans le cas d'échantillon solide (comme par exemple des films nanocomposites). L'intensité brute doit, de plus, être normalisée par l'épaisseur e de l'échantillon et la transmission T qui correspond à l'atténuation du faisceau direct passant dans l'échantillon. L'efficacité du détecteur doit ensuite être corrigée en mesurant le spectre de diffusion d'un échantillon incohérent de référence qui est 1 mm d'eau légère¹⁶⁷.

Cette mesure permet également de calculer le facteur de renormalisation F_{renorm} qui permet d'accéder à des valeurs absolues en intensité (en cm^{-1}). Plus précisément, pour mesurer le facteur de renormalisation, on mesure un échantillon qui diffuse fortement (le

[167] Calmettes, P. *J. Phys. IV* **1999**, 9, 83

graphite) en présence ou non d'un atténuateur puis le faisceau direct. Puis le facteur de renormalisation s'exprime par la relation suivante :

$$F_{renorm} = \frac{\frac{I_{eau}}{e.T} - \frac{I_{CV}}{e.T}}{\frac{S}{d^2} I_0 A \epsilon} \quad (\text{A.10})$$

Ainsi, l'intensité absolue est obtenu par :

$$I_{abs} = F_{renorm} \left(\frac{\frac{I_{ech}}{e.T} - \frac{I_{CV}}{e.T}}{\frac{I_{eau}}{e.T} - \frac{I_{CV}}{e.T}} \right) \quad (\text{A.11})$$

Enfin, il est possible de soustraire le bruit de fond électronique du détecteur en mesurant le spectre d'un fort absorbant de neutrons, le cadmium par exemple.

Lorsque tout ce traitement est fait, il reste à soustraire la partie incohérente du signal qui correspond au signal du solvant pour un échantillon liquide ou, dans notre cas, le signal du polymère pur.

A.1.4 La particularité des neutrons

La particularité de la DNPA réside dans la possibilité de modifier le contraste entre les différents constituants d'un système grâce au marquage isotopique et la substitution entre l'hydrogène (noté H) et le deutérium (noté D).

Le principe de la variation de contraste¹⁶⁸ consiste à remplacer l'hydrogène par le deutérium dont les longueurs de diffusion sont très différentes : $b_H = -3.74.10^{-13}$ cm et $b_D = 6.67.10^{-13}$ cm.

La variation de contraste d'un solvant est l'expérience la plus fréquente en DNPA : en mélangeant deux solvants isotopiques on peut faire varier la diffusion moyenne du solvant telle que :

$$x_D b_D + (1 - x_D) b_H = b_{moy} \quad (\text{A.12})$$

Dans un système constitué de plusieurs éléments il est souvent nécessaire d'éteindre la contribution d'un des éléments par un mélange de solvant H et D dont le b_{moy} est égal à la densité de longueur de diffusion de cet élément : on réalise alors le matching de cet élément. Un système de particules greffées de polymère dans un solvant est un bon exemple d'application de la variation de contraste : en réalisant plusieurs mélanges il est possible d'avoir accès au signal du polymère seul ou de la particule seule.

[168] Cotton, J. P. *Journal de Physique IV* **1999**, 9, 21-49

A.2 La diffusion des rayons X aux petits angles DXPA

Sur le principe et le formalisme, les diffusions des neutrons et des rayons X aux petits angles sont similaires. La DXPA permet également d'explorer la matière en sondant une gamme de vecteur d'onde similaire à la DNPA et permet donc d'obtenir des informations structurales sur nos échantillons.

Néanmoins, ces deux techniques diffèrent sur certains points. L'interaction se fait avec les électrons et les rayons X possèdent une énergie de l'ordre du keV soit 6 ordres de grandeurs de plus que les neutrons qui peut parfois endommager les échantillons. De plus, la résolution en longueur d'onde est excellente et la durée des expériences est généralement plus courte.

Le principe d'une mesure DXPA est identique à celle d'une mesure DNPA et l'expression de la section efficace de diffusion est analogue à celle de l'expression détaillée en DNPA. L'amplitude diffusée est proportionnelle à la densité électronique (qui pour un atome donné correspond est proportionnelle au numéro atomique Z) et à l'amplitude du faisceau incident. L'amplitude varie ainsi de manière croissante avec Z .

Pour ce travail, nous présentons essentiellement des résultats obtenus sur la ligne ID02 de l'ESRF. Nous avons utilisé deux configurations : 10 keV / 1m et 10 keV / 10m. Nous avons pu également sonder des vecteurs de diffusion plus petits en utilisant une caméra Bonse-Hart.

Annexe B

La microscopie électronique en transmission

B.1 Principe

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais) est une technique complémentaire des techniques de diffusion du rayonnement car elle fournit des images, dans l'espace réelle, de la dispersion des charges dans la matrice polymère et permet de sonder des échelles de tailles plus grandes (de 100 nm à plusieurs microns).

La MET est une technique de microscopie qui utilise comme rayonnement des électrons. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

Le microscope est constitué d'un canon à électrons qui fournit le faisceau électronique, d'un système de lentilles magnétiques qui focalisent le faisceau sur l'échantillon et d'un détecteur. Le faisceau électronique traversant l'échantillon interagit avec les atomes constituant ce dernier, et produit différentes sortes de rayonnement. Les observations portent essentiellement sur le faisceau transmis, mais l'analyse des rayonnements X émis apportent des mesures complémentaires sur la composition de l'échantillon.

En pratique, un canon à électrons fournit un faisceau monochromatique d'électrons, focalisé grâce à une série de lentilles et un diaphragme. Le faisceau transmis à travers l'échantillon est agrandi par une nouvelle série de lentilles pour former l'image sur un écran fluorescent. Les parties sombres de l'image correspondent aux zones de l'échantillon les plus denses ou épaisses, et les parties les plus claires aux zones fines ou peu denses de l'échantillon.

La préparation de nos échantillons est une étape importante : ils sont préparés sous forme de lames minces de 40 nm d'épaisseur par ultra-micotomie avec un Leica MZ6 Ultracup UCT

équipé d'un couteau diamant à température ambiante. Ils sont ensuite déposés sur une grille en cuivre qui est ensuite placée dans le microscope électronique (Philips Tecnai F20 ST)

B.2 Analyse d'images

La microscopie électronique en transmission fournit des images dans l'espace réel en deux dimensions qu'il convient d'analyser pour en extraire des paramètres structuraux intéressants comme la taille des agrégats, la dimension fractal et le nombre d'aggrégation. Notre technique d'analyse d'image se base sur le travail effectué par Brasil et al.¹⁶⁹. Ce travail a été effectué par Florent Dalmas de l'ICMPE.

En résumé, le bruit de fond continu correspondant au polymère est d'abord soustrait de l'image. Ensuite on effectue une binarisation et on analyse chaque agrégat en mesurant son périmètre, sa surface et la longueur du rectangle circonscrit (voir figure B.1). A partir de ces informations on remonte aux paramètres structuraux qui nous intéressent : nombre d'aggrégation, dimension fractale et rayon de giration.

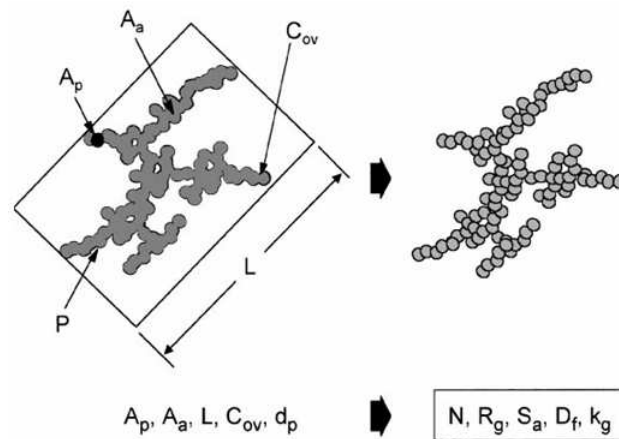


Figure B.1 – Projection de l'agrégat sur une surface rectangulaire permettant ainsi de déterminer certains paramètres structuraux.

[169] Brasil, A. M.; Farias, T. L.; Carvalho, M. G. *J. Aerosol Sci.* **1999**, *30*, 1379–1389

Annexe C

Etude mécanique des nanocomposites

C.1 Rhéologie oscillatoire

La réponse viscoélastique des nanocomposites a été étudiée par deux techniques de géométrie différente : la rhéologie plan/plan (Arès) et l'analyse mécanique dynamique (DMA). Ces techniques de spectrométrie mécanique permettent de mesurer le module dynamique soit en fonction de la température (DMA), soit en fonction de la fréquence (Arès). Pendant ces expériences l'échantillon est soumis à une contrainte sinusoïdale $\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$ de faible amplitude et la déformation résultante ϵ est alors sinusoïdale mais déphasée d'un angle δ par rapport à la contrainte telle que $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \sin(\omega \cdot t - \delta)$.

Le module complexe est alors défini par :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i\omega \cdot t}}{\epsilon_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t - \delta)}} \quad (C.1)$$

avec $G' = \sigma_0 \cdot \cos(\delta) / \epsilon_0$ le module réel (appelé module élastique de conservation) et $G'' = \sigma_0 \cdot \sin(\delta) / \epsilon_0$ le module de perte. $\tan \delta = G'' / G'$ définit la capacité d'amortissement du matériau.

C.1.1 Rhéologie plan/plan

C.1.1.1 Appareillage et préparation des échantillons

Les mesures ont été effectuées sur le rhéomètre ARES du LLB. Les échantillons nanocomposites sont découpés en forme de rond d'un centimètre de diamètre et d'épaisseur d'environ 1mm et leur surface est poncée pour la rendre la plus homogène possible. Afin d'assurer un contact parfait entre les plateaux du rhéomètre et la surface de nos échantillons, la première mesure est effectuée à chaud au dessus de T_g et le contact est assuré lorsque l'on mesure

une force normale significative ($> 3N$). Cette étape est primordiale car elle conditionne la validité et la précision de nos mesures. Par cette technique, seuls les échantillons chargés de 0% à 5%v/v ont été étudiés. Au delà des problèmes de glissement ont été rencontrés et les mesures ne sont plus reproductibles.

C.1.1.2 Mesures et superposition temps/température

L'échantillon est placé entre les plateaux à une température donnée pendant 30 min afin de parfaitement le thermaliser. Nous travaillons à taux de déformation imposé. Le choix de ce taux de déformation se fait en mesurant les limites du domaine linéaire viscoélastique en faisant des balayage en déformation à différentes fréquences : entre 0.1 rad/s et 90 rad/s. La figure C.1 montre les courbes de G' en fonction du taux de déformation obtenues pour deux fréquences (0.1 et 50 rad/s). La linéarité est assurée jusqu'à 10% en déformation. Nous

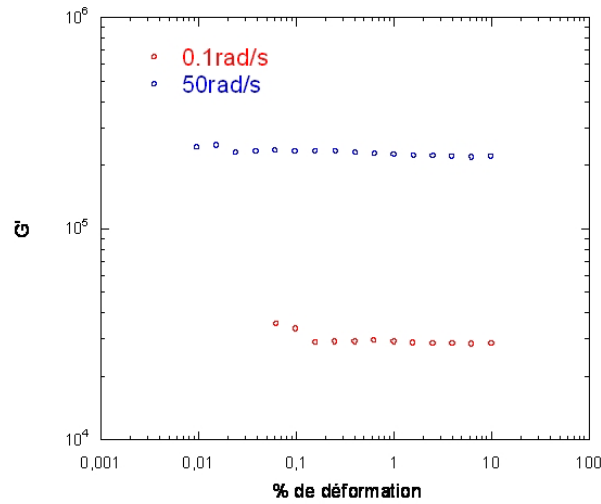


Figure C.1 – Vérification des limites du domaine de linéarité en déformation pour le polystyrène à deux fréquences : 0.1 rad/s et 50 rad/s.

travaillons à 0.5% de déformation et nous mesurons le module de conservation G' et le module de perte G'' en fonction de la fréquence (de 0.5rad/s à 100rad/s). En utilisant le principe de superposition temps-température, il est possible d'obtenir une courbe maitresse qui englobe l'ensemble des regimes de relaxation. En effet, ce qui se passe a la frequence ω_1 à la temperature T_1 , se passe aussi a la frequence 2 à la temperature T_2 , telle que :

$$\omega_1 a_{T_1/T_0} = \omega_2 a_{T_2/T_0}$$

Les coefficients a_{T/T_0} sont les facteurs de décalage obtenus expérimentalement en faisant coïncider, par translation sur l'axe des fréquence, les courbes obtenues à différentes température sur la même gamme de fréquence. La figure C.2 présente les différentes courbes

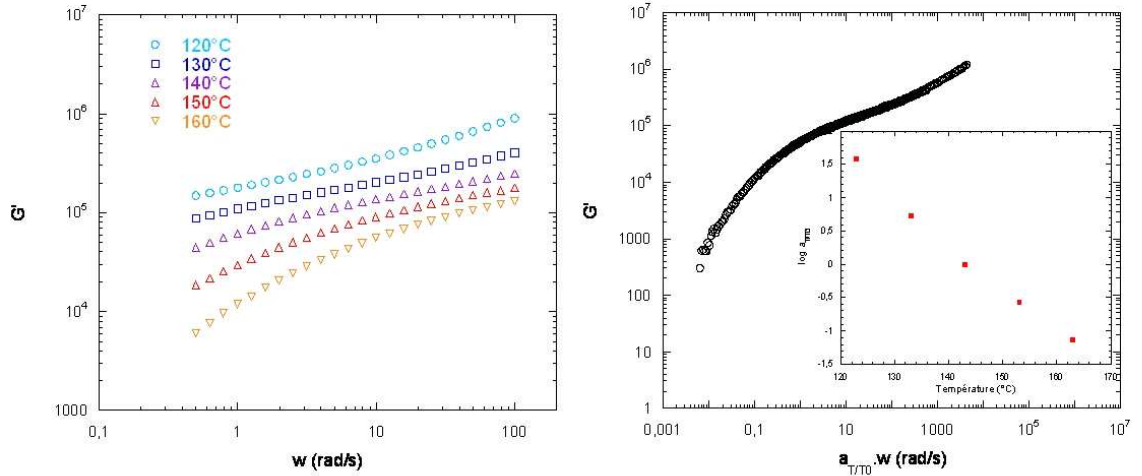


Figure C.2 – Exemple du principe de la superposition temps/température sur un échantillon polystyrène. A gauche, G' en fonction de la fréquence aux différentes température. A droite, courbe maîtresse après la superposition temps/température, la température de référence est de 143°C (en encart les coefficients a_{T/T_0} appliqués pour chaque température).

obtenues pour un polystyrène pur (à gauche) à différentes températures. En appliquant la superposition temps/température, nous obtenons une courbe maîtresse à une température de référence (à droite). Les coefficients a_{T/T_0} appliqués sont représentés en encart. Dans le cas d'un polymère au comportement viscoélastique, pour des températures comprises entre T_g et $T_g+100^\circ\text{C}$, ce coefficient peut être décrit par la loi WLF³⁰ pour le polystyrène :

$$\log(a_{T/T_0}) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (\text{C.2})$$

avec T_0 la température de référence et C_1 et C_2 les paramètres de la loi WLF.

Dans notre cas, nos mesures sont effectuées entre 120°C et 200°C et la température de référence est de 143°C. Nous trouvons pour le polystyrène $C_1=6.72$ et $C_2=98.03^\circ\text{C}$, qui sont

[30] Williams, M. L. ; Landel, R. F. ; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701

des valeurs couramment rencontrées dans la littérature^{155,170,171}.

C.1.2 Analyse mécanique dynamique

C.1.2.1 Appareillage et préparation des échantillons

Les mesures de l'analyse mécanique dynamique ont été effectuées sur le rhéomètre TA DMA Q800 de l'Institut Chimie Matériaux de Paris-Est (ICMPE). Les échantillons sont de forme rectangulaire de 2cm de long, 0.5cm de large et de 1mm d'épaisseur. La surface est poncée pour la rendre la plus homogène possible.

C.1.2.2 Mesures

Les mesures ont été effectuées en mode oscillatoire à fréquence imposée (5 Hz) et à un taux de déformation fixe (0.1%). Les échantillons sont chauffés de 40°C à 300°C à une vitesse de 10°C/min. Une force de 0.04 N est imposée initialement pour éviter le fluage de l'échantillon. L'analyse de la réponse de l'échantillon à une contrainte oscillatoire est assurée par le logiciel fourni par TA. Le module de conservation E' et le module de perte E'' ainsi que le facteur de perte $\tan\delta=E''/E'$ sont extraits de ces mesures. Les mesures ont toujours été réalisées dans les mêmes conditions et leur reproductibilité a été vérifiée.

C.2 Etirements, relaxation et cycles de déformation

C.2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont des parallélépipèdes de longueur L_0 , largeur l_0 et épaisseur e_0 . Un rapport L_0/l_0 égal à 2 a été choisi et un quadrillage est tracé au feutre sur les échantillons afin de s'assurer de la bonne homogénéité et uniformité de la déformation. Au moindre défaut, l'échantillon peut se fissurer et casser ou entraîner une déformation inhomogène.

C.2.2 Etirements

L'échantillon est accroché entre deux mâchoires du banc de traction. L'ensemble est plongé dans un bain d'huile chauffé à $T_g + 20^\circ\text{C}$ et laissé à thermaliser pendant 10min.

[155] Ferry, J. D. *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd ed. ; Wiley : New York, 1980

[170] Plazek, D. J. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3480–3487

[171] Plazek, D. J. ; Zheng, X. D. ; Ngai, K. L. *Macromolecules* **1992**, 25, 4920–4924

Ensuite l'échantillon est étiré jusqu'au taux de déformation choisi λ à une vitesse croissante de $0.005s^{-1}$. A chaque instant le taux de déformation $\lambda(t)$ est défini par :

$$\lambda(t) = \frac{L(t)}{L_0} \quad (C.3)$$

où $L(t)$ est la longueur à l'instant t et L_0 est la longueur initiale.

De plus, la contrainte σ est obtenue en convertissant la force mesurée par le capteur par la relation :

$$\sigma = \frac{F}{S_\lambda} \quad (C.4)$$

où F est la force mesurée et S_λ est la section sur laquelle s'exerce l'étirement. La section S_λ à chaque instant est obtenue par :

$$S_0 \cdot L_0 = S_\lambda \cdot L_\lambda \quad (C.5)$$

$$S_\lambda = \frac{S_0 \cdot L_0}{L_\lambda} \quad (C.6)$$

$$S_\lambda = \frac{S_0}{\lambda} = \frac{l_0 \cdot e_0}{\lambda} \quad (C.7)$$

Après étirement, les échantillons sont rapidement sortis du bain d'huile pour les figer à la déformation choisie et pour les observer en DNPA ou DXPA. Pour le traitement, nous traçons la contrainte σ en fonction du taux de déformation λ . La figure C.3 présente une courbe d'étirement classique d'un échantillon polystyrène pur. La pente à l'origine nous permet de déterminer un module d'Young effectif.

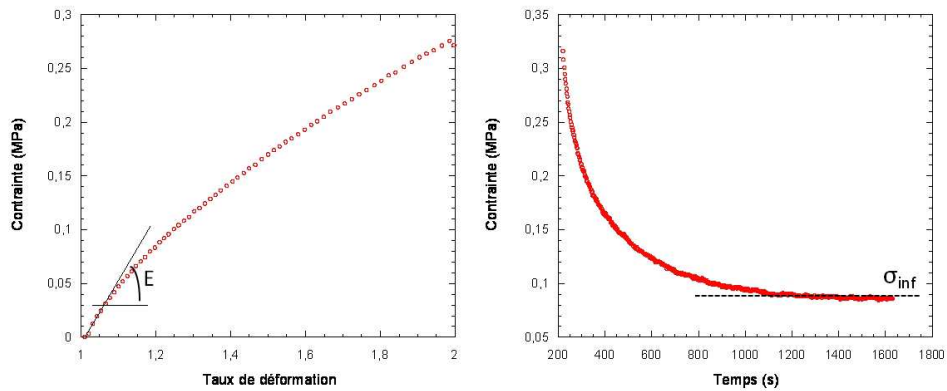


Figure C.3 – A gauche : courbe contrainte-déformation du polystyrène à une vitesse de $0.005 s^{-1}$. La pente à l'origine nous donne un module d'Young E effectif. A droite, courbe de relaxation du PS après un étirement à $\lambda=2$

C.2.3 Relaxation

Une expérience de relaxation consiste à étirer un échantillon jusqu'à une déformation choisie, de le maintenir à cette déformation et de mesurer la relaxation des contraintes. Une courbe de relaxation (contrainte en fonction du temps) va donc présenter une décroissance de la contrainte aux temps courts et un plateau aux temps plus longs (voir figure C.3 à droite).

Les échantillons sont étirés à $\lambda = 3$ et à différentes vitesses ϵ : 0.001 s^{-1} , 0.005 s^{-1} et 0.01 s^{-1} .

C.2.4 Cycles de déformation

Les expériences de cycles de déformation consistent à étirer un échantillon à une déformation donnée à une certaine vitesse, de le faire revenir à son état initial à la même vitesse et de recommencer l'opération. Un cycle est composé d'un étirement suivi d'un retour à l'état initial. Pour nos expériences, les échantillons ont été étirés à $\lambda=2$ pendant trois cycles. La figure C.4 présente l'évolution du taux d'élongation (en rouge) et de la contrainte (en bleu) en fonction du temps pour un nanocomposite Nissan/PMMA.

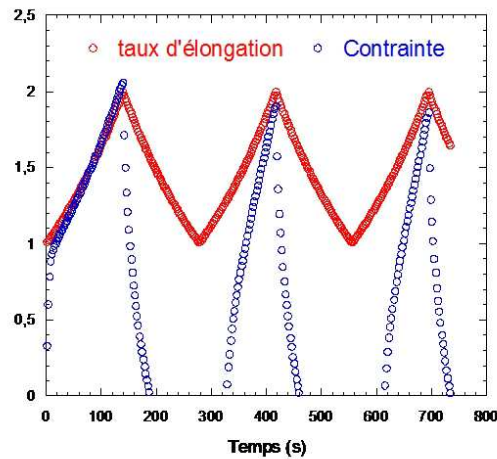


Figure C.4 – Evolution du **taux d'élongation** et de la **contrainte** au cours de 3 cycles de déformation.

Annexe D

Analyse calorimétrique différentielle (DSC) et thermogravimétrique (ATG)

D.1 Analyse calorimétrique différentielle DSC

D.1.1 Principe

Cette méthode de calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) est employée pour déterminer les températures de transitions thermiques des polymères (température de transition vitreuse T_g notamment). Pour cela, le polymère subit un ou plusieurs cycles de température pour repérer les changements de comportement de celui-ci. La température de transition vitreuse sépare le domaine où le polymère est dur et cassant ($T < T_g$) et celui où il devient viscoélastique ($T > T_g$). Cette température est caractéristique de la nature du polymère mais surtout de sa masse moléculaire. Selon la taille des chaînes de polymère, la température de transition vitreuse est différente.

Les analyses par DSC consistent à mesurer la différence de température entre une cellule vide de référence et une cellule contenant notre échantillon. Cette dernière réagit à la température avec un retard par rapport à la consigne mesurée directement sur la cellule vide. Cette différence de température correspond à un flux de chaleur (en W/g). La capacité calorifique ΔC_p est déterminée par la relation :

$$\Delta C_p = \frac{\Delta W}{mv} \quad (\text{D.1})$$

avec m la masse de l'échantillon et v la vitesse de balayage.

Les mesures ont été effectuées sur l'instrument TA DSC Q100 sous un flux d'hélium. 5 à 10mg d'échantillon est placé dans une cellule hermétique en aluminium. La procédure

est toujours la même : montée en température de 25°C à 140°C à la vitesse de 10°C/min puis isotherme de 15min à 140°C pour effacer l’histoire thermique du matériau, ensuite l’échantillon est refroidi à 25°C à la même vitesse et ce cycle est répété une nouvelle fois. La température de transition vitreuse est déterminée comme la température à laquelle la dérivée du flux de chaleur par rapport à la température est minimale lors du second cycle en température.

D.1.2 Détail des valeurs de T_g obtenues pour les différents nanocomposites

Le tableau D.1 ci-dessous récapitule l’ensemble des températures de transition T_g suivant les différents systèmes.

%v/v SiO ₂	Nissan/PS	TM-40/PS	LS/PS	Nissan/PMMA	TM-40/PMMA	LS/PMMA
0	98	99	96	90	90	84
1	97	-	-	90	90	-
2	98	-	-	-	-	-
3	100	-	99	-	-	-
4	100	-	-	-	-	-
5	99	-	100	91	88	89
10	100	101	-	97	87	91
15	102	103	-	103	92	92
20	105	104	-	104	87	98

Table D.1 – Températures de transition vitreuse T_g (en °C) de l’ensemble des systèmes de cette étude.

D.2 Analyse thermogravimétrique ATG

L’analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte de masse d’un produit tout au long d’un cycle de température. La perte de masse est mesurée à l’aide d’une thermobalance dont le principe est basé sur l’équilibre d’un fléau entre la masse de départ (le zéro) et la masse variant au cours du temps. Tout basculement de ce fléau lié à une perte de masse est détectée par une source lumineuse infrarouge et deux photodiodes. Un courant électrique, directement proportionnel à la perte de masse est alors imposé pour rétablir l’équilibre du fléau.

Nous avons utilisé l’ATG afin de vérifier la fraction volumique en charges dans les nanocomposites et de mesurer la quantité de solvant résiduel encore présent après l’étape de filmification. Les mesures ont été effectuées sur l’instrument TA TGA Q50 sous un flux

d'azote. Toutes les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions : l'échantillon nanocomposite (d'environ 15mg) subit une montée en température de l'ambiante à 600°C à une vitesse de 10°C/min.

Ces deux techniques d'analyse thermique permettent de suivre l'évolution du comportement de l'échantillon en fonction de la température et donnent des informations thermodynamiques moyennées sur l'ensemble de l'échantillon lorsqu'il subit une transformation.

Bibliographie

- [1] J. L. Leblanc. Rubber-filler interactions and rheological properties in filled composites. *Prog. Polym. Sci.*, 27 :627–687, 2002.
- [2] H. Zou, S. Wu, and J. Shen. Polymer/silica nanocomposites : preparation, characterization, properties and application. *Chem. Rev.*, 108 :3893–3957, 2008.
- [3] S. Takahashi and D. R. Paul. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. part 1 : Without chemical coupling to matrix. *Polymer*, 47 :7519–7534, 2006.
- [4] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. of Materials chemistry*, 15 :3559–3592, 2005.
- [5] R. D. Priestley, P. Rittigstein, L. J. Broadbelt, K. Fukao, and J. M. Torkelson. Evidence for the molecular-scale origin of the suppression of physical ageing in confined polymer : fluorescence and dielectric spectroscopy studies of polymersilica nanocomposites. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19 :205120, 2007.
- [6] A. I. Medalia. Electrical conduction in carbon black composites. *Rubb. Chem. Technol.*, 59 :432, 1986.
- [7] F. Dalmas, J-Y. Cavallé, C. Gauthier, L. Chazeau, and R. Dendievel. Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. influence of processing conditions. *Compos. Sci. Technol.*, 67 :829–839, 2007.
- [8] F. Ehrburger-Dolle, M. Hindermann-Bischoff, F. Livet, F. Bley, C. Rochas, and E. Geissler. Anisotropic ultra small angle x-ray scattering in carbon black filled polymers. *Langmuir*, 17 :329–334, 2001.
- [9] E. Bugnicourt, J. Galy, J.F. Gérard, F. Boué, and H. Barthel. Structural investigations of pyrogenic silica-epoxy composites : Combining small-angle neutron scattering and transmission electron microscopy. *Polymer*, 48 :949–958, 2007.
- [10] Y. Z. Wang, L. Q. Zhang, C. H. Tang, and D. S. Yu. Preparation and characterization of rubber-clay nanocomposites. *Journal of Applied polymer Science*, 78 :1879–1883, 2000.

-
- [11] V. Favier, H. Chanzy, and J. Y. Cavaillé. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28 :6365–6367, 1995.
- [12] L. Bokobza. Multiwall carbon nanotube elastomeric composite : a review. *Polymer*, 48 :4907–4920, 2007.
- [13] J. Ramier, L. Chazeau, C. Gauthier, L. Guy, and MN. Bouchereau. Influence of silica and its different surface treatments on the vulcanization process of silica-filled sbr. *Rubber chemistry and technology*, 80 :183–193, 2007.
- [14] P. Mélé, C. Da Silva, S. Marceau, D. Brown, Y. De Puydt, and ND. Alberola. Analysis of the viscoelastic behaviour of silica-filled rubber : predictions of the interphase properties. *Macromolecular symposia*, 194 :185–190, 2003.
- [15] J. Berriot, H. Montes, F. Martin, M. Mauger, W. Pyckhout-Hintzen, G. Meier, and H. Frielinghaus. Reinforcement of model filled elastomers : synthesis and characterization of the dispersion state by sans measurements. *Polymer*, 44 :4909–4919, 2003.
- [16] G. Carrot, A. El Harrak, J. Oberdisse, J. Jestin, and F. Boué. Polymer grafting from 10-nm individual particles : proving control by neutron scattering. *Soft Matter*, 2 :1043, 2006.
- [17] R. Inoubli, S. Dagréou, A. Lapp, L. Billon, and J. Peyrelasse. Nanostructure and mechanical properties of polybutylacrylate filled with grafted silica particles. *Langmuir*, 22 :6683–6689, 2006.
- [18] P. Combette and I. Ernoult. *Physique des polymères - Tome 1 : Structure, fabrication, emploi*. Collection enseignement des sciences, Hermann éditeurs, 2005.
- [19] A. K. Doolittle. Studies in newtonian flow ii. the dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*, 22 :1471–1475, 1951.
- [20] G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, 43 :139, 1965.
- [21] E. Donth. Characteristic length of the glass transition. *J. of polymer science, Part B : Polymer Physics*, 34 :2881–2892, 1996.
- [22] K. L. Ngai and C. T. White. Frequency dependence of dielectric loss in condensed matter. *Physical Review B*, 20 :2475–2486, 1979.
- [23] W. Götze. Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamic. *Journal of Physics : condensed matter*, 11 :A1–A45, 1999.
- [24] P. Rittigstein, D. Rodney, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson. Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites. *Nature Materials*, 6 :278–282, 2007.

-
- [25] T. A. Tran, S. Said, and Y. Grohens. Nanoscale characteristic length at the glass transition in confined syndiotactic poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, 38 :3867–3871, 2005.
- [26] S. Srivastava and J. K. Basu. Experimental evidence for a new parameter to control the glass transition of confined polymers. *Physical Review Letters*, 98 :165701, 2007.
- [27] P. Combette and I. Ernoult. *Physique des polymères - Tome 2 : Propriétés*. Collection enseignement des sciences, Hermann éditeurs, 2006.
- [28] P. E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J. Chem. Phys.*, 21 :1272–1280, 1953.
- [29] P. G. de Gennes. *In scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca und London, 1979.
- [30] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 77 :3701, 1955.
- [31] L. E. Nielsen and R. F. Landel. *Mechanical properties of polymer and composites*. M. Dekker, New York, 1994.
- [32] V. W. Kuhn and F. Grunn. Statistical behavior of the single chain molecule and its relation to the statistical behavior of assemblies consisting of many chain molecules. *J. Polymer Science*, 1 :183–199, 1946.
- [33] F. T. Wall and P. J. Flory. Statistical thermodynamics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, 19 :1435–1439, 1951.
- [34] H. M. James and E. Guth. Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11 :455–481, 1943.
- [35] P.J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Corwell University Press, 1953.
- [36] R. S. Rivlin. *Large elastic deformation of isotropic materials*. London Vol. A241, 1948.
- [37] R. C. Ball, M. Doi, S. F. Edwards, and M. Warner. Elasticity of entangled networks. *Polymer*, 22 :1010–1018, 1981.
- [38] S. F. Edwards and T. A. Vilgis. The effect of entanglements in rubber elasticity. *Polymer*, 27 :483–492, 1986.
- [39] J. Oberdisse, G. Ianniruberto, F. Greco, and G. Marrucci. Primitive-chain brownian simulations of entangled rubbers. *Europhysics letters*, 58 :530–536, 2002.
- [40] E. M. Arruda and M. C. Boyce. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 41 :389, 1993.

-
- [41] P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, Y. de Puydt, and N. Albérola. Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber. *Polymer*, 43 :5577–5586, 2002.
- [42] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 171 :45, 1990.
- [43] S. Sen, Y. Xie, A. Bansal, H. Yang, K. Cho, L. S. Schadler, and S. K. Kumar. Equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films : Effect of processing conditions and molecular origins of observed behavior. *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, 141 :161–165, 2007.
- [44] N. Jouault, P. Vallat, F. Dalmas, S. Said, J. Jestin, and F. Boué. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites : long-range effects in rheology. *Macromolecules*, 42 :2031–2040, 2009.
- [45] J. Oberdisse, A. El Harrak, G. Carrot, J. Jestin, and F. Boué. Structure and rheological properties of soft/hard nanocomposites : influence of aggregation and interfacial modification. *Polymer*, 46 :6695–6705, 2005.
- [46] Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, and F. Boué. Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite : a sans study. *Europhysics letters*, 46 :472–478, 1999.
- [47] V. Favier. *Etude de nouveaux matériaux composites obtenus à partir de latex filmogènes et de whiskers de cellulose : effets de percolation mécanique*. PhD thesis, INPG, 1995.
- [48] E. P. Giannelis. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 8 :29, 1996.
- [49] L. Chazeau, C. Gauthier, G. Vigier, and J. Y. Cavaillé. Relationships between microstructural aspects and mechanical properties of polymer-based nanocomposites. *Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites*, 2 :63–111, 2003.
- [50] A. Einstein. Zur theorie der bownschen bewegung. *Ann. Phys*, 17 :549, 1906.
- [51] H. M. Smallwood. Limiting law of the reinforcement of rubber. *J. Appl. Phys.*, 15 :758, 1944.
- [52] E. Guth and O. Gold. On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspension. *Phys. Rev*, 53 :322, 1938.
- [53] E. Guth. Theory of filler reinforcement. *J. Appl. Phys.*, 16 :20, 1945.
- [54] F. Dalmas. *Composites à matrice polymère et nanorenforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques*. PhD thesis, INSA Grenoble, 2005.
- [55] D. Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. Taylor and Francis, 1985.
- [56] S Marceau. *Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites*. PhD thesis, Université de Savoie, 2003.

-
- [57] J. L. Leblanc. A molecular explanation for the origin of bound rubber in carbon black filled rubber compounds. *J. Applied Polymer Sci.*, 66 :2257, 1997.
- [58] M. J. Wang, S. Wolff, and E. H. Tan. Filler-elastomer interactions. part vii, study of bound rubber. *Rubb. Chem. Technol.*, 66 :163, 1991.
- [59] T. A. Vilgis. Time scales in the reinforcement of elastomers. *Polymer*, 46 :4223–4229, 2005.
- [60] M. Wagner. *Renforcement des élastomères par les charges : Mobilité moléculaire et spécificité des interactions à l'interface silice/caoutchouc styrène-butadiène*. PhD thesis, Université de Haute Alsace, 1997.
- [61] J. Ramier, L. Chazeau, C. Gauthier, L. Guy, and MN. Bouchereau. Grafting of silica during the processing of silica-filled sbr : comparison between length and content of the silane. *Journal of polymer science part B - Polymer physics*, 44 :143–152, 2006.
- [62] S. Kaufman, W. P. Slichter, and D. D. Davis. Nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 9 :829, 1971.
- [63] J. O'Brien, E. Cashell, G. E. Wardell, and V. J. McBrierty. Nmr investigation of interaction between carbon-black and cis-polybutadiene. *Macromolecules*, 9 :653, 1976.
- [64] M. Ito, T. Nakamura, and T. J. Tanaka. Pulsed nmr-study on the silica-filled rubber systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, 30 :3493–3504, 1985.
- [65] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg. Dynamic mechanical study of the factors affecting the two glass transition behavior of filled polymers. similarities and differences with random ionomers. *Macromolecules*, 28 :6067–6077, 1995.
- [66] D. Fragiadakis, P. Pissis, and L. Bokobza. Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Polymer*, 46 :6001–6008, 2005.
- [67] N. K. Dutta, N. R. Choudhury, B. Haidar, A. Vidal, J. B. Donnet, L. Delmotte, and J. M. Chazeau. High-resolution solid-state nmr investigation of the filler-rubber interaction .1. high-speed h-1 magic-angle-spinning nmr-spectroscopy in carbon-black filled styrene-butadiene rubber. *Polymer*, 35 :4293–4229, 1994.
- [68] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Gradient of glass transition temperature in filled elastomers. *Eur. Phys. Lett.*, 644 :50–56, 2003.
- [69] G. Tsagaropoulos and A. Eisenberg. Direct observation of two glass transitions in silica-filled polymers. implications to the morphology of random ionomers. *Macromolecules*, 28 :396, 1995.
- [70] A. Eisenberg and J. S. Kim. *Introduction to ionomers*. Wiley-Interscience : New York, 1998.

-
- [71] D. Fragiadakis, P. Pissis, and L. Bokobza. Modified chain dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 :4969–4972, 2006.
- [72] X. Liu and Q. Wu. Pp/clay nanocomposite prepared by grafting melt intercalation. *Polymer*, 42 :10013–10019, 2001.
- [73] K. Chen and S. Yang. Synthesis of epoxy-montmorillonite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 86 :414–421, 2002.
- [74] B. J. Ash, R. W. Siegel, and L. S. Schadler. Mechanical behavior of alumina/poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Macromolecules*, 37 :1358–1369, 2004.
- [75] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, and P. Sotta. Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers. *Macromolecules*, 35 :9756–9762, 2002.
- [76] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, and C. Schick. The amount of immobilized polymer in pmma sio2 nanocomposites determined from calorimetric data. *European Polymer Journal*, 43 :3113–3127, 2007.
- [77] M. Mooney. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *J. Coll. Sci.*, 6 :162, 1951.
- [78] G. Heinrich, M. Klüppel, and T. A. Vilgis. Reinforcement of elastomers. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 6 :195–203, 2002.
- [79] R. M. Christensen and K. H. Lo. Solution for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 27 :315–330, 1979.
- [80] E. Chabert. *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation*. PhD thesis, INSA de Lyon, 2002.
- [81] E. Hervé and A. Zaoui. A n-layered inclusion-based micro-mechanical modelling. *Int. J. Eng. Sci.*, 31 :1, 1993.
- [82] V. Marcadon, E. Hervé, and A. Zaoui. Micromechanical modelling of packing and size effects in particulate composites. *Int. J. of solids and structures*, 44 :8213–8228, 2007.
- [83] M. Takayanagi, S. Vemura, and S. Minani. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *J. Polym. Sci. Part C*, 5 :113, 1964.
- [84] N. Ouali, J. Y. Cavaillé, and J. Perez. Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. *Plast. Rubber and Composites Proc. Appl.*, 16 :55, 1991.

-
- [85] X. L. Ji, J. K. jing, W. jiang, and B. Z. Jiang. Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polymer engineering and science*, 42 :983–993, 2002.
- [86] A. R. Payne. The dynamic properties of carbon black loaded natural rubber vulcanizates ii. *J. Appl. Poly. Sci.*, 6 :368, 1962.
- [87] D. W. Schaefer and R. S. Justice. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*, 40 :8501–8517, 2007.
- [88] F. Clément, A. Lapra, L. Bokobza, L. Monnerie, and P. Ménez. Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy - application to silica-filled silicone elastomers. *Polymer*, 42 :6259–6270, 2001.
- [89] B. Finnigan, K. Jack, K. Campbell, P. Halley, R. Truss, P. Casey, D. Cookson, S. King, and D. Martin. Segmented polyurethane nanocomposites : Impact of controlled particle size nanofillers on the morphological response to uniaxial deformation. *Macromolecules*, 38 :7386–7396, 2007.
- [90] U. A. Handge and P. Pötschke. Deformation and orientation during shear and elongation of polycarbonate/carbon nanotubes composites in the melt. *Rheol. Acta*, 46 :889–898, 2007.
- [91] Y. Le Diagon, S. Mallarino, and C. Fretigny. Particle structuring under the effect of an uniaxial deformation in soft/hard nanocomposites. *Eur. Phys. J E*, 22 :77–83, 2007.
- [92] J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois, C. Ménager, R. Schweins, J. Oberdisse, and F. Boué. Anisotropic reinforcement of nanocomposites tuned by magnetic orientation of the filler network. *Advanced Materials*, 20 :2533–2540, 2008.
- [93] E. Mendes, R. Oeser, C. Hayes, F. Boué, and J. Bastide. Small-angle neutron scattering study of swollen elongated gels : butterfly patterns. *Macromolecules*, 29 :5574, 1996.
- [94] E. Mendes, P. Lindner, M. Buzier, F. Boué, and J. Bastide. Experimental evidence for inhomogeneous swelling and deformation in statistical gels. *Physical Review Letters*, 66 :1595–1598, 1991.
- [95] J. Bastide, L. Leibler, and J. Prost. Scattering by deformed swollen gels : butterfly iso-intensity patterns. *Macromolecules*, 23 :1821, 1990.
- [96] J. Oberdisse, Y. Rharbi, and F. Boué. Simulation of aggregate structure and sanspectra in filled elastomers. *Computational and theoretical polymer science*, 10 :207–217, 2000.
- [97] J. Bastide, J. Herz, and F. Boué. Loss of affinity in gels and melts. *J. Physique*, 47 :1967–1979, 1985.

-
- [98] F. Boué, J. Bastide, M. Buzier, A. Lapp, C. Collette, and J. Herz. Dynamics of permanent and temporary networks : Small angle neutron scattering measurements and related remarks on the classical models of rubber deformation. *Prog. Coll. Pol. Sci.*, 75 :152, 1987.
- [99] Y. Rharbi, F. Boué, M. Joanicot, and B. Cabane. Deformation of cellular polymeric films. *Macromolecules*, 29 :4346–4359, 1996.
- [100] Y. Rharbi. *Déformations de nanocomposites dur/mou observées par DNPA*. PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 1995.
- [101] F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, M. Ito, and H. Kaidou. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems. *Polymer*, 42 :9523–9529, 2001.
- [102] A. Tuteja, P. M. Duxbury, and M. E. Mackay. Polymer chain swelling induced by dispersed nanoparticles. *Physical review letters*, 100 :077801, 2008.
- [103] A. I. Nakatani, W. Chen, R. G. Schmidt, G. V. Gordon, and C. C. Han. Chain dimensions in polysilicate-filled poly(dimethyl siloxane). *Polymer*, 42 :3713–3722, 2001.
- [104] S. Sen, Y. Xie, S. K. Kumar, H. Yang, A. Bansal, D. L. Ho, L. Hall, J. B. Hooper, and Schweizer K. S. Chain conformations and bound-layer correlations in polymer nanocomposites. *Physical review letters*, 98 :128302, 2007.
- [105] A. S. Sarvestani. Modeling the solid-like behavior of entangled polymer nanocomposites at low frequency regimes. *European Polymer Journal*, 44 :263–269, 2008.
- [106] J. E. Mark, R. Abou-Hussein, T. Z. Sen, and A. Kloczkowski. Some simulations on filler reinforcement. *Polymer*, 46 :8894–8904, 2005.
- [107] G. Allegra, G. Raos, and M. Vacatello. Theories and simulations of polymer based nanocomposites : from statistics to reinforcement. *Prog. Polym. Sci.*, 33 :683–731, 2008.
- [108] M. Vacatello. Monte carlo simulations of polymer melts filled with solid nanoparticles. *Macromolecules*, 34 :1946–1952, 2001.
- [109] M. Vacatello. Chain dimensions in filled polymers : an intriguing problem. *Macromolecules*, 35 :8191–8193, 2002.
- [110] F. W. Starr, T. B. Schroder, and S. C. Glotzer. Molecular dynamics simulation of polymer melt with a nanoscopic particle. *Macromolecules*, 35 :4481–4492, 2002.
- [111] D. Brown, P. Mélé, S. Marceau, and N. D. Albérola. A molecular dynamics study of a model nanoparticle embedded in a polymer matrix. *Macromolecules*, 36 :1395–1406, 2003.

-
- [112] S. Westermann, M. Kreitschmann, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, E. Straube, B. Farago, and G. Goerigk. Matrix chain deformation in reinforced networks : a sans approach. *Macromolecules*, 32 :5793–5802, 1999.
- [113] A Botti, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, V. Urban, and E. Straube. A microscopic look at the reinforcement of silica-filled rubbers. *J. Chem. Phys*, 124 :174908, 2006.
- [114] P. Ekanayake, H. Menge, H. Schneider, M. E. Ries, M. G. Brereton, and P. G. Klein. Susceptibility effect of carbon black filler on the deuterium nmr line shape from polybutadiene networks. *Macromolecules*, 33 :1807–1812, 2000.
- [115] A. Lapra, E. Clément, L. Bokobza, and L. Monnerie. Straining effects in silica-filled elastomers investigated by atomic force microscopy : From macroscopic stretching to nanoscale strainfield. *Rubber Chemistry and technology*, 76 :60–81, 2003.
- [116] M. Z. Wang. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber chem. Technol.*, 71 :520–589, 1998.
- [117] L. E. Nielsen and R. F. Landel. *Mechanical properties of polymers and composites*. 2nd ed. Dekker, New York, 1994.
- [118] J. Oberdisse and B. Demé. Structure of latex-silica nanocomposite film : a small-angle neutron scattering study. *Macromolecules*, 35 :4397, 2002.
- [119] A El-Harrak. *Nanoparticules hybrides silices/polymères : synthèse, analyses DNPA. Application au renforcement mécanique de polymères*. PhD thesis, Université Paris Sud-Orsay, 2005.
- [120] C. Poncet-Legrand, B. Bordes, and F. Lafuma. Surface modification of colloidal silica particles. *Colloid Polym. Sci.*, 279 :114–121, 2001.
- [121] [http ://www.nissanchem-usa.com/organosilicasol.php](http://www.nissanchem-usa.com/organosilicasol.php).
- [122] [http ://www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com).
- [123] J. Rottler and M. O. Robbins. Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers. *Physical Review E*, 68 :011801, 2003.
- [124] G. Beaucage. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. *J. Appl. Crystallogr.*, 29 :134–146, 1996.
- [125] J. Oberdisse, P. Hine, and W. Pyckhout-Hintzen. Structure of interacting aggregates of silica nanoparticles in a polymer matrix : small-angle scattering and reverse monte carlo simulations. *Soft Matter*, 3 :476–485, 2007.
- [126] C. Rivière, F. Wilhelm, F. Cousin, V. Dupuis, F. Gazeau, and R. Perzynski. Internal structure of magnetic endosomes. *Eur. Phys. J. E*, 22 :1–10, 2007.

-
- [127] Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, A. Soldera, and Y. Holl. Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films. *Eur. Phys. J. E.*, 8 :217–224, 2002.
- [128] A. Bansal, H. Yang, C. Li, K. Cho, B. C. Benicewicz, S. K. Kumar, and L. S. Schadler. Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films. *Nature Materials*, 4 :693, 2005.
- [129] S. Etienne, C. Becker, D. Ruch, B. Grignard, G. Cartigny, C. Detrembleur, C. Calberg, and R. Jerome. Modified silica nanoparticles on the mechanical and thermal properties of pmma. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 87 :101–104, 2007.
- [130] P. Cassagnau. Payne effect and shear elasticity of silica-filled polymers in concentrated solutions and in molten state. *Polymer*, 44 :2455–2462, 2003.
- [131] J. L. Halary and F. Lauprêtre. *De la macromolécule au matériau polymère*. Editions Belin, 2006.
- [132] M Nierlich, C. E. Williams, F. Boué, J. P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Pico, M. Noan, C. Wolff, M Rinaudo, and P. G. De Gennes. Small-angle neutron scattering by semi-dilute solution of polyelectrolytes. *J. Phys.*, 40 :701–704, 1979.
- [133] J. Lal, S. K. Sinha, and L. Auvray. Structure of polymer chains confined in vycor. *J. Phys. II*, 7 :1597, 1997.
- [134] T. Z. Sen, M. A. Sharas, J. E. Mark, and A. Kloczkowski. Modeling the elastomeric properties of stereoregular polypropylenes in nanocomposites with spherical fillers. *Polymer*, 46 :7301–7308, 2005.
- [135] J. Des Cloizeaux. Form factor of an infinite kratky-porod chain. *Macromolecules*, 6 :403–407, 1973.
- [136] J. Sharp and V. A. Bloomfield. Light scattering from wormlike chains with excluded volume effects. *Biopolymers*, 6 :1201–1211, 1968.
- [137] A. Brûlet, F. Boué, and J. P. Cotton. About the experimental determination of the persistence length of wormlike chains of polystyrene. *J. Phys. II*, 6 :885–891, 1996.
- [138] F. Bruder and R. Brenn. Spinodal decomposition in thin films of a polymer blend. *Physical Review Letters*, 69 :624–627, 1992.
- [139] E. P. Gilbert, L. Auvray, and J. Lal. Structure of polyelectrolyte chains confined in nanoporous glass. *Macromolecules*, 34 :4942–4948, 2001.
- [140] R. A. L. Jones, L. J. Norton, E. J. Kramer, F. S. Bates, and P. Wiltzius. Surface-directed spinodal decomposition. *Physical review letters*, 66 :1326–1329, 1991.

-
- [141] M. Geoghegan, T. Nicolai, J. Penfold, and R. A. L. Jones. Kinetics of surface segregation and the approach to wetting in an isotopic polymer blend. *Macromolecules*, 30 :4220–4227, 1997.
- [142] J. Rysz, A. Bernasik, H. Ermer, A. Budkowski, R. Brenn, T. Hashimoto, and J. Jedlinski. Surface-directed spinodal decomposition modified by a surface active copolymer. *Europhysics letters*, 40 :503–508, 1997.
- [143] F. Boué. Transient relaxation mechanisms in elongated melts and rubbers investigated by small angle neutron scattering. *Adv. Pol. Sci.*, 82, 1987.
- [144] J. Oberdisse. Structures dans les colloïdes et nanocomposites destinés au renforcement : étude par diffusion de neutrons aux petits angles. *HDR*, page 100 pages, 2005.
- [145] E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J-Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthier, J-L. Putaux, and A. Zaoui. Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng.*, 381 :320–330, 2004.
- [146] R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 30 :4097–4102, 1997.
- [147] F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey. Nanotube networks in polymer nanocomposites : rheology and electrical conductivity. *Macromolecules*, 37 :9048–9055, 2004.
- [148] V. Pryamitsyn and V. Ganesan. Origins of linear viscoelastic behavior of polymer-nanoparticle. *Macromolecules*, 39 :844–856, 2006.
- [149] G. Wu, S. Asai, M. Sumita, T. Hattori, R. Higuchi, and J. Washiyama. Estimation of flocculation structure in filled polymer composites by dynamic rheological measurements. *Colloid. Polym. Sci.*, 278 :220–228, 2000.
- [150] M. Y. Boluk and H. P. Schreiber. Interfacial interactions and the properties of filled polymers : I. dynamic-mechanical responses. *Polymer composites*, 7 :295–301, 1986.
- [151] C. G. Robertson, C. J. Lin, M. Rackaitis, and C. M. Roland. Influence of particle size and polymer-filler coupling on viscoelastic glass transition of particle-reinforced polymers. *Macromolecules*, 41 :2727–2731, 2008.
- [152] D. Long and F. Lequeux. Heterogeneous dynamics at the glass transition in van der waals liquids, in the bulk and in thin films. *Eur. Phys. J. E*, 4 :371, 2001.
- [153] M. Alcoulabi and G. McKenna. Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :R461–R524, 2005.
- [154] J. M. Kropka, V. Pryamitsyn, and V. Ganesan. Relation between glass transition temperatures in polymer nanocomposites and polymer thin films. *Physical Review Letters*, 101 :075702, 2008.

-
- [155] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley : New York, 3rd edition, 1980.
- [156] J. Chen, L. X. Zhang, and J. Cheng. Elastic behavior of adsorbed polymer chains. *J. Chem. Phys.*, 121 :11481–11488, 2004.
- [157] D. Long and P. Sotta. Nonlinear and plastic behavior of soft thermoplastic and filled elastomers studied by dissipative particle dynamics. *Macromolecules*, 39 :6282–6297, 2006.
- [158] S. Dupres, D. Long, P. A. Albouy, and P. Sotta. Local deformation in carbon black-filled polyisoprene rubbers studied by nmr and x-ray diffraction. *Macromolecules*, 42 :2634–2644, 2009.
- [159] S. Dupres. *Dynamique, déformations locales et irréversibilités dans des élastomères renforcés par du noir de carbone*. PhD thesis, Université de Paris Sud, 2006.
- [160] D. Long and P. Sotta. Stress relaxation of large amplitudes and long timescales in soft thermoplastic and filled elastomers. *Rheol Acta*, 46 :1029–1044, 2007.
- [161] C. Chevigny. *Nanocomposites polymère/particules greffées : de la synthèse en solution colloïdale à l'étude des propriétés macroscopiques*. PhD thesis, Université de Paris Sud-Orsay, 2009.
- [162] A. C. Genix, A. Arbe, F. Alvarez, J. Colmenero, B. Farago, A. Wischnewski, and D. Richter. Self- and collective dynamics of syndiotactic poly(methylmethacrylate). a combined study by quasielastic neutron scattering and atomistic molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 39 :6260–6272, 2006.
- [163] P. Lindner and T. Zemb. *Neutrons, X-rays and light : scattering methods applied to soft condensed matter*. North Holland Delta Series, 2002.
- [164] M. Rawiso. De l'intensité à la structure en physico-chimie des polymères. *Journal de Physique IV*, 9 :147–195, 1999.
- [165] D. Lairez. Introduction à la diffusion de neutrons aux petits angles. *Journal de Physique IV*, 103 :253–290, 2003.
- [166] <http://www-llb.cea.fr>.
- [167] P. Calmettes. Small-angle neutron scattering : Sampling method and data processing. *J. Phys. IV*, 9 :83, 1999.
- [168] J. P. Cotton. Dnpa : introduction et variations sur le contraste. *Journal de Physique IV*, 9 :21–49, 1999.
- [169] A. M. Brasil, T. L. Farias, and M. G. Carvalho. A recipe for image characterization of fractal-like aggregates. *J. Aerosol Sci.*, 30 :1379–1389, 1999.

- [170] D. J. Plazek. Temperature dependence of the viscoelastic behavior of polystyrene. *J. Phys. Chem.*, 69 :3480–3487, 1965.
- [171] D. J. Plazek, X. D. Zheng, and K. L. Ngai. Viscoelastic properties of amorphous polymers. 1. different temperature dependences of segmental relaxation and terminal dispersion. *Macromolecules*, 25 :4920–4924, 1992.

Résumé

L'amélioration des propriétés physiques des matériaux polymères par des charges nanométriques est un enjeu permanent tant d'un point de vue fondamental qu'industriel. Le renforcement mécanique dans les nanocomposites est du à deux contributions : la qualité de la dispersion des charges et la nature de l'interaction charge/polymère. Toutefois ses deux mécanismes sont difficiles à décorréler et l'enjeu expérimental est de synthétiser des systèmes modèles permettant d'étudier ces deux effets séparément. En optimisant nos conditions de préparations nous avons synthétisé des nanocomposites modèles constitués de particules de silice dispersées dans un polymère amorphe (Polystyrène PS ou Polyméthylméthacrylate PMMA). En combinant des techniques de diffusion du rayonnement aux petits angles (X et neutrons) avec de la microscopie électronique en transmission (MET) nous avons pu caractériser l'arrangement spatial des charges sur plusieurs échelles de tailles caractéristiques (du nanomètre à plusieurs microns). Parallèlement à cette caractérisation structurale nous avons étudié les propriétés mécaniques des nanocomposites sur une large gamme de déformation. Les résultats obtenus montrent qu'à haute concentration en particules nous observons une corrélation directe entre l'augmentation du module élastique avec la formation d'un réseau connecté de petits agrégats de particules. Aux faibles concentrations en particules, lorsque les agrégats sont très éloignés les uns des autres (non connectés), une transition de type solide est mesurée mettant ainsi en évidence une contribution non structurale du matériau à la sollicitation mécanique, attribuée à des modifications à longues portées de la dynamique des chaînes de polymère ou de la conformation des chaînes. La conformation des chaînes a été étudiée par DNPA et n'est pas affectée par la présence des charges. Enfin l'évolution de la structure et de la conformation a été suivie par DXPA et DNPA mettant en évidence certaines hétérogénéités dans le champ de déformation.

Mots clés : nanocomposites, structure, renforcement mécanique, conformation, diffusion aux petits angles, déformation

Abstract

The improvement of physical properties of polymer by nanofiller is still a permanent challenge both from an industrial than from a fundamental point of views. In mechanical reinforcement of nanocomposites two main contributions are studied : the filler network effect and the interfacial effect between the matrix polymer chains and the particles. In the many experimental systems filled with nanofillers the experimental distinction of these two contributions is unclear currently because they are often correlated. It is important to synthesize model systems which permit to separate these two contributions. We have synthesized nanocomposites systems composed of polymer (polystyrene PS or polymethylmethacrylate PMMA) filled with silica nanoparticles. The local network structure is determined over a wide range of characteristic sizes by combining Small Angle Scattering techniques (SANS and SAXS) and Transmission Electronic Microscopy (TEM). At the same time the mechanical response of the nanocomposite materials has been investigated both for small and large deformations. We observed a jump towards high moduli corresponding to direct connectivity between the silica aggregates leading to the formation of filler network. At lower filler concentration, a first rheological liquid-soft solid transition is observed. This unexpected transition can be attributed to the formation of long-range glassy zones between the non-connected aggregates or the modification of chain conformation. The polymer chain conformation has been studied using a specific SANS method and no significant modifications have been observed in the presence of silica. Furthermore we have investigated the evolution of filler structure and chain conformation under large deformation and revealed some heterogeneity in stress field.

Keywords : nanocomposites, filler structure, mechanical reinforcement, conformation, small angles scattering techniques, deformation